

抄 録

—製 銑—

スラグを含む溶融酸化鉄のコークスによる還元機構

(C. BORGIANI: Ironmaking and Steelmaking, 5 (1978) 2, pp. 61~66)

スラグを含む溶融酸化鉄の還元機構について述べている。実験はグラファイトのつぼを用いて行なった。スラグ 100 g とコークス 30 g を混合するつぼ内に入れ、アルゴン雰囲気下で、所定温度に加熱されたタンマン炉内に入れ、連続的に重量変化を測定した。温度は 1250°C から 1450°C、試料中の FeO は 80% で、CaO, SiO₂ 量を変化させた。試料スラグは CaO, SiO₂, Fe₂O₃ を混合、1600°C で溶融し、鑄込んで粉碎し、さらに CO 50%, CO₂ 50% 雰囲気中 1000°C で加熱したものである。結果は、時間とともに還元速度は増加し、還元率が 100% に近づくに従って遅くなる。

スラグの構造は、FeO 濃度と、CaO/SiO₂ によるが、FeO の活量の 1400~1450°C でのデータがないので、モンテカルロ法により求めた。スラグ構造についても、モンテカルロ法により、情報を得ることができた。

反応速度が鉄核のモル分率に比例するという仮定、また、高還元率で、還元反応は、反応界面への酸素イオンの拡散による律速であるという仮定での計算結果と、実験値は大へんよく一致した。

溶融しないスラグの還元実験も含めて考えると、還元初期における鉄核の成長を律速する界面反応は、電気化学的よりも、化学的反応であることが示された。

スラグを含む溶融酸化鉄のコークス還元では、還元率が増すに従って律速段階は変化する。高還元率（塩基度 1.2 のスラグで還元率 75%）に達するまでは、還元鉄の核生成、界面での化学反応が律速であり、高還元率では、スラグ境界層を通しての、酸素イオンの反応界面への拡散である。（月橋文孝）

30~32%酸素を含む複合送風による高炉製錬

(Z. I. NEKRASOV, et al.: Stal, (1978) 4, pp. 306~310)

ソ連の鉄冶金研究所とクリボロジェスキー冶金工場の共同研究により、2000m³ の高炉で 30~32% まで酸素富化した複合送風の研究を行なった。単位時間当りの熱風送風量は減少することなく酸素を富化し、富化された酸素は約 0.8m³/m³ の割合で天然ガスにより補償した。

高炉の原料は 20~33% のペレットと残り焼結鉱であり、熱風温度は 985~1035°C、炉頂ガス圧は 1.6~1.65 気圧で行われた。比較操業は、コークス比 489 kg/t、熱風中の酸素濃度 27.7%、天然ガス使用量銑鉄 t 当り 109 m³ の条件で行われた。

試験操業の結果次のような結論が得られた。

1) 熱風の消費量を一定に保ち、乾いた熱風中の酸素含有量を 27.7% から 30.5% に増加すると、炉の生産性は月平均で 1 日当り 351 t (8.84%) 増加した。これは酸素富化 1% に対し 3.16% に相当し、工業用酸素（純度 85~87）1000m³ 当り銑鉄 1.48 t の生産性向上とな

った。

2) 最高の酸素富化 (31.2%) を行なった期間の生産性は、1 日当り 595 t (15%) 増加し、酸素富化 1% に対し 4.29% の生産性が増加した。この時の工業用酸素 1000m³ に対する銑鉄の増加は 2.02 t となった。

3) 酸素を 30.5% と 31.2% に富化することにより天然ガスの消費量は 109 から 142 および 137 m³/t に増加し、それによつてコークス消費量は銑鉄 t 当りそれぞれ 23 および 31 kg 減少した。

4) 酸素を富化しても熱風の消費量はほとんど減少しなかった。（郡司好喜）

—製 鋼—

急速凝固する鉄融体からの窒素と一酸化炭素の析出

(U. BLEECK, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978) 4, pp. 167~172)

溶接継目等でのガス相の析出は機械特性に大きな影響を及ぼすが、本研究はこうした急速凝固部分での N₂, CO ガスの析出のシミュレート実験を行なっている。200 g の試料を雰囲気調整した容器の中で 1600°C に加熱、溶融させた後、円錐状の凹部をもつ受け皿に流下させて溶接継目部分の状況をシミュレートして観察し、また凝固速度の影響を調べるために、48 mm × 15 mm φ の円柱型水冷銅鑄型（凝固速度 $v = 0.17$ cm/sec）或いは水冷しない鑄型（ $v = 0.1$ cm/sec）に溶融試料を注いで凝固させた。凝固試料はアルキメデス法により、ガスの析出量の調査を行なっている。

この結果、N₂ は凝固速度が増大するに従い、溶存 N は増大する。すなわち、固-液相境界での N の分配係数は凝固速度が増大すると大きくなる。また $v = 0.1$ cm/sec の場合、N₂ の析出量は 3.4 cm³/100 g Fe までは溶鉄中の N の増大に従って増大するが、それ以上では N₂ ガスとして試料中から抜ける。また、CO については、凝固速度が増大するとガスの析出は少なくなるし、同じ溶解酸素量の場合、鉄中の C が多い程、CO の析出量は大きい。

こうした現象について、急速凝固の場合には、ガス相の析出は、析出成分の過飽和度よりも、むしろ固-液相境界での分配係数の変化が大きく効いていると考察している。（高橋謙治）

—製 鋼—

HYLSA の第 2 プエブラ直接還元プラント

(J. G. HAMILTON: Iron and Steel Eng., 55 (1978) 5, pp. 25~30)

1974~75年に HYLSA が急速な成長を遂げたので、生産規模の拡張に踏みきるためメキシコの潜在市場を調査した結果、Pullmann Swindell によつて 85% の金属化率で年産 63 万 t の還元鉄を生産できるプラントをプエブラに作る計画が出された。このプラントは新しいガス流れ特性を持ち、再検討された円錐部と炉口部を有する HYL 最大規模の反応器を 4 つ使用している。各反応

器には、直径 6~19 mm の酸化鉄ペレットが 324 t 操入され、4つの反応器は直列にしてバッチで運転される。反応器は通常、それぞれ 3 h の予備還元、主還元、冷却、そして排出と合計 12 h で 1 サイクルする。即ち、変成炉から発出したガスは一旦、冷却、乾燥されて冷却段に入る。ここで操入物が冷却されるにつれてガスの温度は上昇し、水蒸気も吸収する。その後、除湿器に入り乾燥後、予熱器に入つて最終還元段に入る。再び除湿器、加熱器を通つた後、初期還元段に入る。そして、排ガスは、プラントの別の需要に使用される。従つて、還元ガスは、3つの反応器を向流に流れており、バルブを適当に操作することで、目的とする金属化率、炭素含有率、そして生産量を達成することができる。なお、このプラントには、注目すべき新しいプロセス技術が取り入れられている。この中には例えば、自家用発電機、新型変成炉、高い効率のガス予熱器、高速型逆流渦システム、製品移動システム、脱金属・脱炭酸ガス用水処理プラントなどがある。最後にこのプラントは、プエブラ地域の地震に備えて、ねじれ応力や曲げ応力を吸収できる構造になっていることを付記しておく。(小林一彦)

溶鋼に固体の一酸化けい素を添加した時に生成するけい素酸化物の介在物

(V. F. NAZAROV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallogy, (1978) 2, pp. 16~21)

鋼塊中で生成、分解する可能性があると考えられている SiO の挙動を小型の鋼塊によつて研究した。

純鉄の粉末と SiO の混合物をプレスしたタブレットを SiO の添加用に利用した。タブレットを Al₂O₃ あるいは MgO るつぽの底に置き、その上に純鉄粉末を装入してタンマン炉により 1550°C で溶解した。この温度では SiO の分解が少なく、純鉄への Si の溶解は SiO として装入した量の 10% 以下であつた。SiO₂ るつぽを用い、1600°C に保持した場合でも同様に Si の溶解量は少なかった。

このようにして造つた小鋼塊断面の光学顕微鏡観察から、鋼塊中には分解しない大型の SiO 介在物の存在することが確認された。この場合 SiO の周辺のみが分解し、その周辺部分には溶融後凝集したと思われる金属 Si と 5μm 以下の SiO₂ および非晶質のけい酸塩が含まれており、これらの各相は XMA 分析によつても確認できた。その他、鋼塊中には 1~5μm の細かいものから 20μm にも達する大型の球状の SiO₂ も見出された。

炭素鋼 (0.2~0.7% C) の場合は溶鋼の表面に前述のタブレットを載せて SiO を添加したが、同時に C-SiO-Al、および C-Al-SiO の順序で Al (0.03%) 脱酸した。C が SiO と反応するため溶鋼への Si の溶解が多く、同時に C の減少が顕著に現れた。炭素鋼には球状の SiO₂ はほとんど存在せず、最後に凝固した軸心部に SiO に似た色の介在物が見られた。Al 脱酸後に SiO を添加すると凝固の際に過冷が生じ、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態によるウェッドマンステッテン組織が現れた。

真空溶融した 60 kg の 0.3C-0.75Cr-3Ni 鋼、大気溶融した 0.4C-1Cr 鋼に SiO を添加し、介在物の性質を検討した。両者とも軸心部のデンドライト軸間に板状硝子質の介在物が見られ、前者では 50μm 以下の球状のけ

い酸塩も見出された。

(郡司好喜)

E S R における伝熱と流体流れの現象

(A. H. DILAWARI and J. SZEKELY: Met. Trans., 9B (1978) 1, pp. 77~87)

前報 (Met. Trans., 8B (1977) 2, pp. 227) に続く第 2 報である。前報では液相内の電磁攪拌による流動について数学モデルを示したが、本報ではさらに伝熱現象を考慮した数学モデルにより E S R における伝熱と流体流れの現象を解析した。

等温系、非等温系について解析したが、等温系においては計算された流線パターンはスラグ、メタル相とともに単一の循環を示した。これに対して非等温系においては、流線パターンはスラグ、メタル相とともに 2 つのループが存在した。その流速は電極の下方よりも外側の方がはるかに大きかった。また 36, 45 kA と電流値を変えても流線パターンに差はなかった。温度分布はモールド壁での温度勾配が非常に大きく、スラグ相においては電極下方の中心部が一番高温であり、45kA の場合で 2660°K、36kA の場合で 2000°K となつた。見掛けの熱伝導度は真の熱伝導度よりはるかに大きく、これは乱流によるためと考えられた。メタル浴ではこの比が平均で 3~5 となつた。この値は MAULVAULT らの示した経験的な値と同程度であつた。伝熱の計算にはメタル液滴の効果も考慮したが、液滴の大きさは半径 6.5×10^{-3} m、スラグ中の滞在時間は 0.45 s と計算された。スラグ温度が電極の融点より 149°C 高い場合で液滴の温度上昇は 103°C と見積られた。このように液滴はスラグからメタル浴への熱エネルギーの伝達に大きな役割をもつがスラグ-メタル間の物質移動には、この半径、滞在時間では不十分と考えられた。電極の溶解速度は浮力の効果を考慮した場合で、電流値が 27, 36, 45 kA のときそれぞれ 0.1272, 0.2051, 0.2657 (kg/s) であつた。等温系、非等温系いずれの場合でもスラグ相における最高流速値と電流値は比例し、電流値が大きくなると流速は直線的に増加した。(斉藤健志)

気固反応に関する反応時間加法則

(H. Y. SOHN: Met. Trans., 9B (1978) 1, pp. 89~96)

固体粒子と気体との反応速度を律する法則を提出し、そして、応範囲系に対して確かめている。これは緻密な固体粒子に関する反応については、厳密形であり、多孔質固体の場合には、近似形で表現されている。この法則によれば、ある転化率に達するに要する時間は、気体の粒子内拡散律速である場合と化学反応速度律速の場合、同じ転化率になるために必要な、それぞれの場合の時間の和であると結論している。ただし、固体は等温で、反応速度が少なくとも近似的に気体の濃度に関して 1 次であり、有効拡散係数が反応中変化しないという制限がある。この法則を未反応核収縮モデルや粒子モデルに適用して転化率・時間の関係式を得た。更に、ガスと微粒子との反応を調べるため核成長速度論に適用して、EROFEEV の反応速度式を用いて検討した結果、数値解と良い一致を示した。また、気固反応係数を適当に定義すれば、反応支配か拡散支配かを決定する数値基準が考えているすべての系に対して、一定になることも結論している。次

に、多粒子系でバルク温度と濃度が変化する状況下では上で得た法則の時間に関する微分形が必要となる。ところで擬定常下では、バルク濃度が変化しても、ある転化率になる時間が変化するだけで転化率・時間曲線の形は変化しない。しかし、温度が変化する場合曲線の形は変化するので、温度と反応速度定数が時間と共に、1次に変化するという仮定の下に計算した結果、数値解と良い一致を示した。以上の考察から、上の法則は、固定層、移動層、流動層に適用できる可能性があると結論している。(小林一彦)

溶融鉄中に浸漬されたノズルからの気泡生成

(G. A. IRONS and R. I. L. GUTHRIE: Met. Trans., 9B (1978) 1, pp. 101~110)

溶鉄中に浸漬されたグラファイトのノズルから Ar ガスを吹き込み、生成気泡の大きさを測定した。アルミナをつぶの溶鉄量は 60 kg で温度は $1250 \pm 15^\circ\text{C}$ に保った。実験水準としてガス流量を $0.5 \sim 1000 \text{ cc/sec}$ 、ノズル外径を $0.64 \sim 5.1 \text{ cm}$ 、ノズル内径を $0.16 \sim 0.64 \text{ cm}$ 、表面張力を $700 \sim 1500 \text{ dyn/cm}$ 、ノズルを上、下、横の3方向に変えた。生成気泡の大きさは音響装置を用いて気泡がノズルから離脱する時の振動をキャッチし、その頻度から球相当径として算出した。

低ガス流量域ではガス流量に依らず一定の気泡径を有する。流量を増加させていくと、ある臨界値以上から一定の気泡発生頻度をもつようになる。すなわち気泡径の増大が観察される。

溶鉄の場合、水溶液系と異なり濡れにくさがあることから、気泡径はノズルの外径が大きくなると増大する。

ノズルの上流にセットされた蓄気室は気泡径に大きな影響を与えることが確認された。蓄気室体積の増加は気泡径の増大を意味する。

高速度写真撮影で気泡を観察すると、単一気泡の他に“Doublets”と“Pairs”が存在することがわかった。“Doublets”は蓄気室体積が小さい場合に見られ、最初のトロイダル状気泡とそれに続く細長い気泡から成る。両者の体積はそれぞれ単一の気泡より $2 \sim 15\%$ 大きく浮上過程で合体する。“Pairs”は蓄気室体積が大きい場合に観察され、最初の気泡に引き続いた気泡は細長くオリフィスまで伸びている。両者を合わせた体積は単一の気泡とほぼ同じである。このような気泡の生成は気泡径の算出を困難にするが、“Pairs”の気泡は一つの気泡と見なして計算した。

ノズルを上方、及び横方向に向けた場合の気泡径はほぼ同じであつたが、下方に向けると約 $1/10$ 減少した。両者の気泡生成メカニズムは異なるように思われる。

(加藤嘉英)

転炉精錬の技術的指標を改善するための音響界の利用

(K. A. BLINOV, et al.: Stal, (1978) 4, pp. 311~313)

酸素転炉の精錬に音響界を利用するいろいろな効果のあることは、半工業的に明らかにされている。ソ連のノボリペッキヤ冶金工場では 160 t の酸素転炉により音響の効果を工業的規模で研究した。

1.5 キロヘルツ、 0.1 W/cm^2 の音響を附加した酸素ランスを用いる方法(A)、8 キロヘルツ、 0.1 W/cm^2 の音響を炉内のガスおよびスラグに作用させる特殊装置を備え、5 本ノズルのランスで操業する方法(B)、音響を

使用せず 5 本ノズルのランスで操業する方法(C)で数多く精錬し、比較によつてその効果を検討した。

精錬時間はA法で 17.7 min、B法で 18.1 min、C法で 19.3 min と音響の利用により脱炭反応が加速されて精錬時間は短縮された。使用した酸素ガスの量は同一なので、物質交換が強化されたために脱炭反応が促進されたと考えられた。音響附加の効果はランスに附加する方が大きかつた。

また音響を利用した精錬では、精錬中のスラグの FeO は高いが末期には普通操業より低くなつた。スラグ中の FeO が高いために CaO の溶解速度が増し、未溶解の CaO は、C法で 47.5%、A法で 44%、B法がもつとも少なく 40% となり、音響附加により溶鉄 t 当り 5~7 kg の CaO が節約されることがわかつた。スラグと溶鋼の間の P および S の分配係数 η_P と η_S は音響の利用によつて増加し、溶鋼中の [P] は普通操業よりもいちじるしく平衡値に近づいた。

その他、音響利用の精錬ではガス中のダストあるいはスロッピングによる金属の損失が $1/3 \sim 1/4$ に減少するため、溶鋼の歩留は $0.4 \sim 0.5\%$ 向上した。

(郡司好喜)

一 性 質

塩化物溶液中の鉄の局部腐食に対する抑制剤としてのモリブデンの役割

(J. R. AMBROSE: Corrosion, 34 (1978) 1, pp. 27~31)

鉄基合金の局部腐食に対する Mo の抑制機構を調べるため、Mo として $0 \sim 6 \text{ wt}\%$ 含む Fe-Mo 合金を作成し、NaCl として $5 \times 10^{-3} \text{ N}$ 含む pH 8.4 緩衝液中での再不動態化速度を電気化学的および光学的手法を用いて求めた。局部腐食部は石英ガラス平板と研摩金属表面間に 0.25 mm 厚のテフロンのかさびをさしこみ、すき間を作つてその模擬とした。金属を -785 mV , SHE に 10 min 間保つてカソード還元した後、242 mV に電位を切り換え、そのときの遷移電流を記録し、再不動態化挙動の評価を行なつた。再不動態化過程におけるアノード電流は放物線則に従つて減衰する領域(I)と時間に依存せず定常値を示す領域(II)に分離することができる。領域Iは塩皮膜の成長期間、領域IIは皮膜が一定の厚さに保たれ溶解が進行する期間と解釈される。すき間の無い場合、領域IIの定常電流値は Mo の増加とともに減少した。しかし純鉄の場合は例外で 3% Mo 合金程度であつた。すき間面をもつた合金試料の場合も、領域IIの定常電流値はほぼ Mo の増加とともに減少した。一方、純鉄はすき間内では領域Iが現われず再不動態化を示さなかつた。いずれの合金も、すき間の存在により領域Iにおける溶解速度は増加した。しかし、すき間の存在により領域IIに到達するまでの時間は長くなり、かつ定常電流値は低い値を示した。これらの結果から、局部腐食部において、その修復皮膜が、ある限界時間内にある厚さ以上に成長させる能力を有するかどうかは局部腐食に対する添加元素の抑制作用の有無を決定するものと結論された。Fe-Mo 系についていえば、Mo は 5% 以上でないと抑制効果を示さない。

(小玉俊明)

オーステナイトステンレス鋼における ^{59}Fe , ^{51}Cr および ^{63}Ni の体拡散および粒界拡散に及ぼす Si の影響 (W. ASSASSA and P. GUIRALDENQ: Metal Science, 12 (1978) 3, pp. 123~128)

オーステナイト・ステンレス鋼の粒界腐食は Si 添加によつて影響を受け、添加量を増すとともに腐食は増大し 1wt% 添加で最大となることが知られている。本報告は 16%Cr-14%Ni-0.01%C オーステナイト鋼中における ^{51}Cr および ^{63}Ni の体拡散および粒界拡散係数の Si 添加量依存性を 0.07, 1 および 4wt% の Si を添加した 3 種類の合金を用いて研究したものであり、以前に行つた ^{59}Fe の研究結果と併せて考察している。

体拡散係数は 900~1200°C の温度範囲で 50°C 間隔で実測した。粒界拡散係数は 100~150 μm の結晶粒径の試料を用いて 800~1050°C の温度範囲で実測した。

^{51}Cr , ^{59}Fe および ^{63}Ni 3 種類の体積拡散係数はすべて Si 量の増加とともに増加するが、いずれの場合も活性化エネルギーはほとんど Si 添加の影響を受けない Si 量を 0.07 から 4% まで増すと体積拡散係数は Cr の場合は 2 倍に、Fe の場合は 3.5 倍になる。粒界拡散係数は低温度域では 3 種類とも 1%Si の場合が最大であり、4%Si の場合が最小となる。この場合の活性化エネルギーは、1%Si の場合が最小で、4%Si の場合は 0.07%Si の場合より著しく大きくなる。1%Si 合金では実測の温度範囲における粒界拡散係数の値は Fe, Cr, Ni の順に小さくなる。純金属について成立するとされている体拡散および粒界拡散係数と粒界エネルギーとを関係づける BORISOV の関係式をこの場合にも拡張して用い、拡散係数の値から Fe, Cr, Ni それぞれの場合の粒界エネルギーを求めるとそれぞれもつともらしい値が得られる。このようにして求めた粒界エネルギーはいずれの場合も 1%Si 合金で最大となる。(菊池 実)

炭酸ガス中で鉄を酸化した時の初期状態

(R. K. WILD, et al.: Metal Science, 12 (1978) 4, pp. 177~182)

オージェ電子分光装置に反応管を取り付け、酸化後試料を空気にさらすことなく分析室に送つて表面分析を行なう装置を作つた。これにより 99.999% Fe 板 (厚さ 0.125 mm) を 773K, 1 atm の CO_2 中で酸化し、時々分析しながら表面層の組成を約 100 h にわたつて追跡した。その結果は次の様であつた。

1) 最初試料は C に覆われていたが、 10^{-7} Pa の真空中で 1 h, 1070K に加熱すると、C は消失する。それに代つて表面には S が 43 at%, O が 2 at% 検出された。

2) この状態から 773K にして CO_2 を導入し 10 min 酸化すると O が急増するから、表面が酸化物で覆われたことは疑いない。 CO_2 が CO と O に分解して O が酸化物に組み込まれたのであろう。一方 S は約 10 at% まで減少し、C は逆に約 10 at% まで増加する。金属内部から酸化物表面へ拡散した S によつて CO が表面にとらえられているうちに、C と O に分解するのであろうと述べている。実際 C のオージェピークはグラファイト型であり、C は単体として存在することが分る。したがって表面での酸素ポテンシャルはかなり低いはずで、 Fe_2O_3 まで酸化は進まないであろう。

3) 以後 1000 min 位まで酸化しても表面の組成はほとんど変化しなかつた。

4) 酸化時間が 1000 min を超えると、S と C は消失し O がやや増加する。酸化物層が厚くなつたため、あるいは酸化物~金属界面にボイドが生じたため、酸化物表面への S の供給速度が小さくなつたのであろう。そして表面の S が消失すれば CO の分解も起きなくなつて、C も消失するものと推定している。また酸化物中のアニオンは、最初 O^{2-} と S^{2-} であつたのに、S の供給が遅くなつたので O^{2-} ばかりになつたこと、あるいは界面のボイドで Fe の拡散が妨げられて Fe_3O_4 が Fe_2O_3 になつたことが表面の O 濃度増加の原因かも知れない。

(池田雄二)

高温でオーステナイト化した AISI 4340 鋼の靱性評価における不一致に関する考察の続報

(R. O. RITCHIE and R. M. HORN: Met. Trans., 8A (1978) 3, pp. 331~341)

商用の AISI 4340 鋼の焼入れままおよび低温焼もどし (200°C) 状態における靱性に及ぼすオーステナイト (以下 γ) 化温度 (870~1200°C) の影響を調べた。靱性の測定は切欠きの鋭さおよびひずみ速度を変えて行つた。すなわち、破壊靱性の測定は疲労クラックによる鋭い切欠きをもつ試験片を用いて、静的引張試験および衝撃試験によつて行つた。一方、シャルピー V ノッチ試験片を用いて、静的 3 点曲げおよび衝撃試験によつて行つた。

破壊靱性値は γ 化温度の上昇によつて増加し、一方、シャルピー V ノッチのエネルギー値は γ 化温度の上昇によつて減少した。このように靱性がクラックの底半径の大きさによつて逆の傾向を示すことは、ひずみ速度には関係なく静的および動的試験の両方で同様に観察された。本鋼における破壊は主としてマイクロボイドの凝集による延性破断によつて行われ、延性破断はひずみによつて制御される破壊であると仮定してこれらの結果を説明した。

鋭いクラックの破壊靱性値の増加は、 γ 化温度の上昇による特性距離 (クラックの前方においてひずみがある範囲にわたつて臨界破壊ひずみをこえる距離) の増加による。特性距離はマイクロボイドの起点になる粒子の間隔に関係しており、 γ 化温度の上昇によつて炭化物の硫化物の固溶が促進されて増大する。なお、残留 γ の測定結果から、フィルム状の残留 γ の存在は、破壊靱性の増加に対してほとんど寄与していないと考えられた。

一方、鈍い切欠きのシャルピーエネルギー値の減少は、 γ 化温度の上昇に伴う延性の減少すなわち臨界破壊ひずみの減少による。破壊ひずみの減少は、3 点曲げ試験のみならず一軸引張および平面ひずみ引張試験においても認められた。

(前報は Met. Trans, 7A (1976), pp. 831)

(中島宏興)

815°C 10 000h 時効した Hastelloy N 中の η 炭化物の組成 (J. M. LEITNAKER, et al.: Met. Trans., 9A (1978) 3, pp. 397~400)

Ni 基超耐熱合金には、しばしば M_6C と表わされる η_1 炭化物が析出することが報告されている。しかし、純粋な Ni-Mo-C 三元系には、 $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$ の組成で代表さ

れる η 炭化物の他に、これとほとんど同じ結晶構造を有する $\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{C}$ の組成 M_{12}C と表わされる η_2 炭化物が存在することが明らかにされている。本報告は Hastelloy N に析出する炭化物の量は、炭化物組成が M_6C であるとした場合に期待される量の2倍にも達することに着目し、815°C, 10 000 h 時効した Hastelloy N の析出物を電解抽出し、これを X線回折法および化学分析によつて研究し、析出炭化物が M_{12}C であることを明らかにしたものである。

用いた試料の組成は $\text{Ni-16.5\%Mo-7\%Cr-3.7\%Fe-0.7\%Si-0.08\%C}$ である。抽出残渣の X線回折による格子定数は $10.89\text{\AA}$ であり、この値は純粋な Ni-Mo-C 三元系で報告されている M_{12}C の値 $10.894\text{\AA}$ にほぼ等しく、 M_6C の値 $11.161\sim 11.255\text{\AA}$ よりかなり小さい。5回にわたつて独立に行つた析出物抽出量の平均値は $5.55\text{wt\%}$ であり、この値は含有炭素がすべて M_6C として析出した場合に予想される $3.82\text{wt\%}$ より著しく多い。X線回折により η 炭化物以外の相を含んでいないことが確認されている抽出残渣を化学分析し、この炭化物が M_{12}C であることを明らかにした。なおこの η_2 炭化物中には酸素および窒素が濃縮されている。さらに、25%におよぶ Si が含まれている。この Si は金属位置を占めているものと考えられる。

η 炭化物が呈する塊状の粒界上析出形態は機械的性質を劣化させるとされているが、この形態の析出物を減少させるためには炭素添加量を減少するか、あるいは Ti のような活性な元素を添加して炭素を固定するか、いずれかの方法をとればよい。(菊池 実)

残留オーステナイトと焼もどしマルテンサイトの脆化
(G. THOMAS: Met. Trans., 9A (1978) 3, pp. 439~450)

最近 Ms 点が高くラス・マルテンサイトが形成される鋼であつても、ラスとラスの間に非常に細かく分散した残留オーステナイト (γ) が体積率で 1~5% 程度観察され、この存在が靱性を向上させることが指摘されている。本報告は、ラスとラスの間に点在する 5% 以下の少量の残留 γ の検出・同定のために払うべき注意を述べるとともに、この残留 γ が靱性を向上させることを明らかにし、さらに焼もどしによる残留 γ の炭化物析出を伴う分解が、焼もどし脆性の一般的原因となることを指摘したものである。

0.3% 程度の炭素を含む 10 種類の高純度低合金鋼を用いたが、Fe-Mo-C 合金を除き、他のすべての鋼において焼入れ状態のラス・マルテンサイトのラスとラスの間に微細な薄片状の残留 γ が観察された。これらの残留 γ は注意深い暗視野法によつてはじめて観察できるものである。これらの残留 γ が安定であれば、破壊靱性を向上させる効果がある。マルテンサイトの焼もどし脆性は残留 γ が分解してラス境界に M_3C 炭化物が形成されると起こる。そこで、 M_3C の析出成長を抑制するような合金元素は焼もどし脆性の起る温度を高温度に引き上げる。このような元素には Si, Al, Ni が知られている。他方、Mn, Cr などは低温での分解を促進し、低温の焼もどしで脆化が現われる。焼入れ時にオーステナイトの残留を促進するように働く元素は、上述の焼もどしに際してはオーステナイトの分解を促進する元素である。残

留 γ の形態をみるとラス・マルテンサイトという用語は必ずしも適切ではなく、パケット内の各々のマルテンサイトは独立に核生成・成長したものと考えるべきである。(菊池 実)

炭素を含まないフェライト+マルテンサイト組織の機械的性質 (R. G. DAVIES: Met. Trans., 9A (1978) 3, pp. 451~455)

フェライト (α) 中にマルテンサイト (α') を 15~20% 含む二相鋼 (dual-phase steel) は、同一引張強さで比較すると標準的な低合金高張力鋼よりも、その延性が優れているために工業的にも関心が持たれている。この場合のように二相ともに延性のある相が繊維組織をなした場合の強度については、MILEIKO の理論があり、この理論は $\alpha+\alpha'$ 二相鋼にも適用されてきている。しかし、従来の研究では α および α' それぞれの機械的性質は、変態時の組成変化などのために、不明確であり、このため MILEIKO 理論のこの系への適用の妥当性も明確ではなかった。本研究は上述のような不明確さのない炭素を含まない Fe-3Ni-3Mo 合金を用いて、種々の混合比をもつ $\alpha+\alpha'$ および α , α' おおのの機械的性質を実測し、MILEIKO 理論の適用の妥当性を検討したものである。

MILEIKO 理論は応力-歪曲線が $\sigma=k\epsilon^n$ の関係に従うこと、二相間は完全界面で形成されていること、および繊維組織が応力軸に平行になつていことを仮定している。この場合、各相の均一歪と引張強さが与えられると繊維組織の均一歪と引張強さは二相の体積率の関数として与えられる。

この場合、 α と α' とが整列した繊維状組織をなしているわけではないが、実測の引張強さと均一歪は MILEIKO 理論と良く一致する。この合金ではフェライトの伸びが小さく ($n=0.23$)、マルテンサイトの強度が低い (940MPa) ために、620MPa 以上の引張強さでは $\alpha+\alpha'$ 二相鋼の延性は、標準的な低合金高張力鋼より小さくなる。この研究から、高強度で延性が大きい $\alpha+\alpha'$ を得るためには、延性の大きい α と強度の高い α' を組合せる必要のあることが理解できる。(菊池 実)

—物理冶金—

1 150°C における Co-W-C 合金の相平衡、等温反応および熱力学の研究

(J. JOHANSSON and B. UHRENIUS: Metal Science, 12 (1978) 2, pp. 83~94)

工業的に重要である Co-W-C 合金の相平衡に関する熱力学的な知見は未だ不完全である。本研究は、Co-W-C 合金の 1 150°C における平衡関係を実験的に決定するとともに、この関係を熱力学的に計算し 3 元系の平衡状態図を作成している。

石英管を用いたカプセル法によつて炭素活量を制御し、13種類の異なつた組成のマスター合金のそれぞれから、6種類の炭素活量を持つ試料を作成した。X線回折、金属組織学的方法および EPMA を用いて試料を調べた。カプセル中で試料を縛りつけていた Co 線と β 相 (Co 相) 単相となつた試料とを分析し、炭素活量を決定した。実験データについて正則溶体近似に基づく解析を行ない平衡状態図を作成した。

M_6C , M_{12}C , WC, μ ($\text{Co}_{7.3}\text{W}_{5.7}$) の Gibbs の形成自

由エネルギーは各相について次のような値が得られた。
 $\Delta^{\circ}G_{M_6C} = -77.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta^{\circ}G_{M_{12}C} = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta^{\circ}G_{WC} = -37.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta^{\circ}G_{\mu(\text{Co}_{7.3}\text{W}_{5.7})} = -26.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ただし, M_6C の単相領域は, $\text{Co}_{2.2}\text{W}_{3.9}\text{C} \sim \text{Co}_{2.0}\text{W}_{4.0}\text{C}$ ($11.236 \sim 11.25 \text{ \AA}$), $M_{12}C$ の単相領域は, $\text{Co}_{6.0}\text{W}_{6.0}\text{C} \sim \text{Co}_{5.9}\text{W}_{6.1}\text{C}$ ($10.896 \sim 10.901 \text{ \AA}$) であった. Co 中への W の溶解度は, $Y_W = 0.018 (a_C = 1)$ と $Y_W = 0.14 (a_C = 0.013)$ であった. κ 相 (抄録者注: $\text{W}_9\text{Co}_3\text{C}_4$) は本実験の試料中には現われなかった. EPMA による分析から, β 相と平衡する μ 相の W 含有量は $Y_W = 0.44 (\text{Co}_{7.3}\text{W}_{5.7})$ であることがわかったが, この値は結晶化学的に期待される Co_7W_6 から得られる値 $Y_W = 0.4615$ より幾分小さかった. β 相 + μ 相 + $M_{12}C$ の 3 相平衡は炭素活量 $a_C = 0.019$ のところに, $M_{12}C + M_6C + WC$ の 3 相平衡は, $a_C = 0.068$ のところに, また β 相 + $M_{12}C + WC$ の 3 相平衡は, $a_C = 0.18$ のところにそれぞれ現われた.

(梶原正憲)

一 合 金 一

少量添加された合金元素の Alloy 800 の性質に及ぼす効果 (A. A. TAVASSOLI and G. COLOMBE: Met. Trans., 8A (1977) 10, pp. 1577~1580)

ASTM で規格化された Alloy 800 には 2 種類ある. (1) 炭素量が最大 0.03% で使用温度が $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の合金, (2) 炭素量が 0.05~0.1% で使用温度が 600°C の合金である. この論文では 550°C で連続使用する高速増殖炉の蒸気発生管に, この Alloy 800 を利用する

場合の最適合金添加量, 特に, Al, Ti について検討している. また含有炭素量は耐食性と強度の点から (1) と (2) の中間の値の 0.045% としている.

実験に供した試料の基本組成は 22%Cr-34%Ni-0.045% C-残 Fe で, Ti を 0.21~0.56%, Al を 0.10~0.18% の範囲で変化させた 7 種類の合金を用いた. そのうち 6 種類は 25 kg の鋳塊として実験室的に溶製した合金で, 他は市販の合金である. この Alloy 800 の $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での単純時効による微細組織と機械的性質の変化およびクリープ特性を調べた. なお時効に先立つて 980°C 30 min の固溶化処理を行ったが, $M_{23}C_6$ は消失せず一部残存していた.

マクロ組織の合金による違いは見られなかった. $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$ での時効硬化は $\sim 10^4 \text{ h}$ で飽和し, その硬化は Al, Ti 量が多いほど顕著で, $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Ti}, \text{Al})$ の析出が主因であると思われる. TiC は 600°C 3000h までの時効では析出せず, また $M_{23}C_6$ の粒界上析出は Ti:C 比に依存しなかった. 本実験の Ti+Al 量の範囲では γ' の析出により硬さが上昇し, クリープ速度は減少するが, クリープ延性も低下した. これらは Ti+Al 量に依存し特に Ti の影響が大きかった. 以上の結果から Alloy 800 の性質を改善するには Al の代りにクリープ延性にあまり悪影響を与えない Ti を増加し, 0.10~0.25Al, 0.45~0.60Ti の添加を提案している. また短時間クリープのデータから, 10^4 h より短い時間に外挿すると, 実際よりも低いクリープ強度を与えているとしている.

(新井智久)