

## 抄 録

## —製 銑—

## 低コストの還元ガス

(J. A. FINNERAN, et al.: J. Metals, 24(1972)2, pp. 35~41)

Kellogg 社の考案による還元ガス製造法で、アルカリを助剤とするニッケル触媒を用いて、水蒸気と炭素の比を化学当量の 1.0~1.3 倍と低く (従来は 2~3 倍) してガス製造が行なえ、冷却・脱水の工程が不必要なプラント。

パイロットプラントでは、0.5 ppm 以下に脱硫した都市ガスと水蒸気を混合し、予熱した後反応管に供給する。反応管は 25~20 クロムニッケル合金製で、長さ 7.2m、直径 68mm で、上部にアルカリを助剤とするニッケル触媒を、下部には高活性ニッケル触媒を充填して、6つのセクションから成る電熱器で温度コントロールを行なっている。通常の水蒸気分解法では、ガス出口温度が 800°C 前後であるが、本法では  $(\text{CO} + \text{H}_2) = 93\sim 96\%$  のガス組成を得るために、出口温度を 930~1040°C としている。この生成ガスの持つ過剰エネルギーは、熱交換によつて、プラントに必要な水蒸気の発生や、原料予熱に用いている。

反応の平衡状態図からは、 $(\text{CO} + \text{H}_2) = 93\%$  以上のガス製造が行なえる条件は、ガス圧力 = 3.8 kg/cm<sup>2</sup> で、温度 930°C のとき (水蒸気)/(カーボン) = 1.0~1.1、温度 1000°C では、この比が 1.0~1.26 の範囲で、パイロットプラントでもこの範囲で実験している。50日間の操業で、ほとんどメタンを主成分とする天然ガスを変成したが、温度 1000°C、圧力 = 1.37~3.8 kg/cm<sup>2</sup> の範囲内で良好な組成のガスが得られた。触媒の破損は 3% 以下である。1000°C、3.3 kg/cm<sup>2</sup> で  $(\text{CO} + \text{H}_2) = 93\%$  のガスを 1200 Nm<sup>3</sup>/hr 製造するコストは、労務費、減価償却を含めて、2.42 円/Nm<sup>3</sup>、必要熱量は 1.95 kcal/Nm<sup>3</sup> である。

(大関彰一郎)

## 高炉の棚吊りの減少

(N. STANDISH and J. B. DRINKWATER: J. Metals, 24(1972)2, pp. 43~45)

高炉の棚吊りの原因のひとつである炉腹部でのフラッディング (Flooding) は、吸収塔についての SHERWOOD の Fluid ratio =  $(L/G)(\sqrt{\rho_G/\rho_L})$  と Flooding factor =  $V^2 a \rho_G \mu^{0.2} / g F^3 \rho_L$  の関係にもとづいて考察されているが、この関係は高炉操業への適用には不十分である。

直径 4 インチ、充填高さ 12 インチの充填塔で、充填物として 3 種類の粒径のコークスとガラス玉とセラミック・リングを用いて、水-空気系でフラッディングの実験を行ない、つぎの結果を得た。

粒子の球形度  $\psi$  が大きいほどフラッディングは起こりにくくなるが、Flooding factor の分母に  $\psi$  を導入することによつてこの影響を表わすことができた。粒子の濡れ性 (Wettability) は、濡れない (実験では粒子にワッ

クスをつけた) 方がフラッディング速度が大きい。高炉内ではコークスはスラグと溶銑に濡れないのでこれは重要である。

液の表面張力  $\sigma$  と起泡性 (Floathability)  $\phi$  の影響については、修正 Flooding factor =  $V^2 a \rho_G \mu^{0.2} / g F^3 \rho_L \phi$  と修正 Fluid ratio =  $(L/G)(\sqrt{\rho_G/\rho_L}) \times (\sigma_w/\sigma)^m (\phi_x/\phi)^n$  との間に関係が得られた。 $\sigma$  と  $\phi$  は関係があるので  $\sigma$  が 41 dynes/cm 以上の場合は、 $m = 2.5$ ,  $n = 0$ , 41 dynes/cm 以下の場合は、 $m = 0$ ,  $n = 1$  とする。

これらの結果にもとづいて高炉の棚吊り現象とコークス形状、スラグの起泡性、スラグ比などの関係について考察した。

(浜田尚夫)

## 高炉装入物の還元過程における挙動

(H. ENDE and K. GREBE: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 7, pp. 303~314)

この論文は高炉装入物の高炉内の挙動について、これまでの各種研究を総括したものである。高炉の高生産性を維持する上で、充填層の通気性が重要である。装入物を 8~20 mm に整粒し粉を除去すれば高生産性の第一の前提は達成される。ペレットと焼結銑の粒度分布と通気性の関係を調べると、焼結銑はペレットに比し空隙率が大きいので、粒度分布が広くてもよいことになる。

焼結銑の冷間強度は溶剤と塩基度に依存する。冷間回転試験ではペレットは粉化は少ないが微粉を発生し、焼結銑は大部分が砕けるが粗い。内容積 2000 m<sup>3</sup> の高炉では、ストックラインで +10 mm 50% の焼結銑がシャフト下部では 10% まで粉化する。このことは冷間強度だけでは説明できず、したがって還元強度が問題となる。

焼結銑の還元壊壊性は塩基度との関係が強く、冷間強度との関係は少ない。崩壊性の研究の結果、400~600°C でのヘマタイトからマグネタイトへの相変化が原因としている。崩壊性はヘマタイトの代わりにマグネタイトかフェライト成分を増加すると改善する。試験高炉での還元崩壊試験結果と炉内の崩壊が対応する。大型高炉において還元崩壊指数の改善により、生産性が 20% 向上したことも報告している。

ペレットのふくれは崩壊現象よりやや高温域高還元性域で起こる。ウスタイトから金属鉄への還元の際に、繊維状金属鉄の成長が原因であることが、顕微鏡にて確かめられた。2種のペレットの高炉での使用例で、還元試験結果と高炉炉況がよく一致している。還元試験において CO とともに H<sub>2</sub> が重要な影響を与えることがあると論じられた。

(早瀬鉄一)

## —製 鋼—

マンガン-炭素鋼のマンガンサルファイド介在物の平均径に及ぼす凝固速度と硫黄濃度の影響

(K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972) 3, pp. 201~205)

鋼製造過程において、非金属介在物の形状、大きさ、分布は鋼の性質に重要な影響をおよぼす。これまでに造塊時の凝固速度などの諸条件あるいは鋼中硫黄成分が介在物の形状、分布におよぼす影響についての研究は多く行なわれてきているが、介在物生成の速度論的取り扱いをしたものは少ない。ここでは約 0.55% C, 2% Mn の鋼塊 (50 kg or 1t) について 3 水準の硫黄レベルで種々の凝固速度のおよぼす介在物への影響を調べた。凝固速度は鑄型側壁より 4 種の深さに埋め込んだ熱電対により測定し、熱電対直下の鋼を切り出してサンプルとした。マンガンサルファイド介在物は不定形、樹枝状あるいは鎖状に成長するためにその大きさを精確に知ることはできないが、介在物をすべて等しい大きさの球形と仮定した平均半径  $r$  は次式で与えられる。 $r = 3f_v/4N_L$  (1),  $r = (3f_v/2N_s\pi)^{1/2}$  (2), ここで  $f_v$  は介在物の体積,  $N_L$  は介在物の単位長さあたりの個数,  $N_s$  は介在物の単位面積あたりの個数である。実験結果によれば、固相線付近の冷却速度 ( $-dT/dt$ ) の対数と鋼塊の横方向の距離の関係は  $N_L, N_s$  の対数と距離の関係によく対応している。すなわち、 $-dT/dt$  が大きくなれば  $N_s, N_L$  は大きくなり、また  $N_s, N_L$  は % S が大きくなれば増大する。ここで実験的には求められないモールド付近の  $-dT/dt$  は介在物の樹枝状品の枝の長さ  $L$  と  $-dT/dt$  が次式の関係にあることより求めている。 $L = 168(-dT/dt)^{-0.43}$  ( $L: \mu\text{m}, (-dT/dt): ^\circ\text{C}/\text{sec}$ ) また (1), (2) 式より求まる  $r$  と  $-dT/dt$  の関係として次の実験式を得た。 $r = 2.08(-dT/dt)^{-0.38}$  ( $r: \mu\text{m}, -dT/dt: ^\circ\text{C}/\text{sec}$ ) この式は 0.55% C, 2% Mn の鋼で 0.009~0.039% S の範囲に成り立つことを示した。

(世良田勝彦)

溶融 Fe-C の脱炭の 2, 3 の問題

(N. P. SEMENOV, et al.: Izv. VUZov Cher. Met., (1972)3, pp. 46~49)

鋼浴中にある CO 気泡表面への C と O の流束  $q_C^d, q_O^d$  は

$$q_C^d = \beta_C S_p ([C] - [C]_p), \quad q_O^d = \beta_O S_p ([O] - [O]_p) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\beta_C, \beta_O$  は物質移動係数,  $[C]_p, [O]_p$  は CO 気泡の表面濃度,  $S_p$  は気泡の表面積を示す。また、

$$q_C^d = q_O^d = q = -\frac{d[C]}{dt} V_M, \quad [C]_p [O]_p = m P_{CO} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $V_M$  は金属の容積を示す。これらの式から脱炭速度は

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{S_p}{V_M} \left[ \frac{1}{2} (\beta_C [C] + \beta_O [O]) - \sqrt{\frac{1}{4} (\beta_C [C] - \beta_O [O])^2 + \beta_C \beta_O m P_{CO}} \right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

と表わされる。 $[C]$  の高い鋼浴では

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{S_p}{V_M} \beta_O [O] \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。 $[C] < [C]_{Cr}$  になると反応に必要な  $[O]_p$  が高くなるため  $d[O] = [O] - [O]_p$  が減少して脱炭速度は低下する。 $\beta_C = \beta_c, m P_{CO} = 0.0030$  として計算すると

$$[C]_{Cr}^I = 0.75 \frac{\beta_O}{\beta_C} ([O] - 0.015) + 0.2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

の  $[C]_{Cr}^I$  は 0.2~0.4% となる。さらに  $[C] < [C]_{Cr}^I$  になると  $d[C]_p/d[O]_p = -1$  になるため脱炭速度はさらに低下する。

$$[C]_{Cr}^{II} = 0.75 \frac{\beta_O}{\beta_C} [O] + \left(1 - \frac{\beta_O}{\beta_C}\right) \sqrt{0.75 m P_{CO}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

を用いて計算される  $[C]_{Cr}^{II}$  は 900 t 平炉の鋼浴について約 0.06% となつた。

実際の鋼浴につき、スラグに近い上部と下部における  $d[O]$  と脱炭速度を測定した結果、約 0.03% C 以下の炭素濃度において上部では  $d[O]$  と脱炭速度が増加し、下部では両者とも減少した。(郡司好喜)

ガス気泡によるスラグへの金属の移動におよぼす相の物理的-化学的性質の影響

(V. A. GRIGORYAN, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., (1972)3, pp. 65~68)

坩堝中に鉄とスラグを溶融し、アランダム管を通して、溶鉄中に Ar ガスを吹込んで気泡によりスラグ中に運ばれる金属の量を測定した。測定は 1420°C で行なわれたが、金属の小粒は磁選によつて分離し秤量した。

金属中の S 含有量、スラグ中の  $\text{CaF}_2$  含有量を変化し融体の物理的性質と運ばれる金属量の関係を測定した。運ばれる金属量  $M$  は、スラグと金属の界面張力  $\sigma_{mf}$  の増加とともに減少し、スラグの粘性  $\eta$  の増加とともに減少した。

運ばれる金属量  $M$  は、金属とスラグの密度  $\rho_I, \rho_{II}$ 、金属とスラグの粘度  $\eta_I, \eta_{II}$ 、ガス気泡の容積  $V$ 、表面張力  $\sigma_p$  の関数であると仮定し、 $\pi$  定理を用いて次式を導いた。

$$\frac{M}{\rho_I V} = f \left( \frac{\rho_I}{\rho_{II}} \right) \left( \frac{\sigma_p}{\sigma_{mf}} \right) \left( \frac{\eta_{II}}{\eta_I} \right) \left( \frac{\sigma_{mf} \rho_{II} V^{1/3}}{\eta_I^2} \right) \left( \frac{\eta_I^4 g}{\sigma_{mf} \rho_I} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

測定値の解析から指数は次のように決められた。

$$\frac{M}{\rho_I V} = 3.6 \times 10^5 \left( \frac{\eta_{II}}{\eta_I} \right)^{-1.5} \left( \frac{\rho_{II} V^{1/3} \sigma_{mf}}{\eta_I^2} \right)^{-0.6} \left( \frac{g \eta_I^4}{\rho_I \sigma_{mf}^3} \right)^{0.4} \left( \frac{\sigma_p}{\sigma_{mf}} \right)^{3.42} \quad \dots\dots\dots (2)$$

実際の精錬プロセスにおける過程と比較するために酸素吹錬で脱炭するときの  $M$  と発生した CO ガス量との関係を測定した。 $M$  は CO 発生量の増加とともに増加したが、単一気泡の場合のように単純でなく、吹錬時間によつて  $V$  と  $M$  の関係はいちじるしく相違した。

(郡司好喜)

— 純 鉄 —

全弗化物系低導電性スラグを用いたエレクトロ・スラグ再溶解

(G. BACON, et al.: Met. Trans., 3(1972)3, pp. 631~635)

$\text{CaF}_2$  に  $\text{AlF}_3$  (0~12%),  $\text{LaF}_3$  (0~20%),  $\text{YF}_3$  (0~30%) の一種を添加した二元系弗化物の電気伝導度を測定した。三価金属の弗化物添加により、 $\text{CaF}_2$  系スラグの電気伝導度は大幅に低下し、弗化物-酸化物系のそれ

に近い値を示した。これは  $F^-$  イオンが、 $MF_4^-$  もしくは  $MF_6^{--}$  の形に変化し移動しにくくなるためと考えられる。

つぎに、これらのうちでもつともエレクトロスラグ (ES) 再溶解に適すると思われる、高融点低伝導性の  $CaF_2+20\%YF_3$  系を用い、ハステロイ-X, AISI 321, AISI 4340, および純鉄について交流 ES 再溶解を実施し、また純鉄について ES 溶接を実施した。直径  $1\frac{1}{4}$  インチの電極を用いて直径  $2\frac{1}{4}$  インチの鋼塊を ES 再溶解するさいに約 2 g/sec の同一溶解速度を維持するに要する入力電圧は約 24V, 電流約 700A と各鋼種ともほぼ同程度であった。いずれの鋼種もアーク発生なしに ES 再溶解できたが、鋼塊表面の平滑性は鋼種により明りような差が認められた。

スラグより低融点の鋼種では、鋼塊頭部に固体スラグスキンと接触する円柱形の溶鋼プールが存在し、滑らかな表面を有する鋼塊が得られた。

これに反し、スラグより高い  $1420^\circ C$  以上の融点を有する鋼および純鉄では、溶鋼と固体スラグスキンとの間には必ず溶融スラグが存在することになり、鋼塊表面には湯じわが発生した。この対策として大幅に電力を増したところ、鑄型壁と鋼塊との間にアークが発生し、やはり不規則な表面が得られた。

さらに、純鉄の ES 溶接の経験によると、より高融点を有する Ti の大型部材を板状電極を用いて溶接する場合にも上記の  $CaF_2-20\%YF_3$  スラグを用いた交流 ES 溶接法により、必要な電気条件を維持することが十分可能と推測される。

(深山三郎)

## — 鑄 造 —

### 鑄物の量産のためのマグネティックモールド法の工業的応用について

(A. WITTMASER, K. STEINACK, and R. HOFMANN: British Foundryman, 65(1972)12, pp. 73~84)

マグネティックモールド法の製造システムは次のごときものである。a) 消失発泡材料模型の製作, b) 造型のための発泡材料模型の準備, c) 流動性の乾燥磁性鑄型材料の充填, d) 模型の位置決めと鑄型材料による包み込み, e) 鑄型材料の磁化と溶湯の鑄込み, f) 冷却, g) 流動性のある鑄型材料中から鑄造物の取り出し, h) 冷却とダスト除去。

この方法における重要な点は、フルモールド法のために作られたポリスチレン発泡体を模型材料として用い、この模型上に、マグネティックモールド法のために特別に考慮された層を、浸漬法やスプレー法などで被覆させる。鑄型材料は  $0.1\sim 0.5$  mm の粒径をもつた鉄粒子が用いられる。砂型と比較して、磁化された鉄粒子鑄型の熱伝導度は大きく、鑄鋼その他の鑄造組織を微細化する。鑄鉄合金では白銹化の原因となることがあるが、この場合には、低熱伝導性の物質を鑄型材料に加える必要がある。33% の  $Fe_3O_4$  を鑄型材料に加えることによつて白銹化を減少させることができ、さらに鑄型材料として 50%  $Fe_3O_4$  と 50% 鉄粒子を混合した場合は、セメントタイトの生成はなかつた。鑄込まれた溶湯によつて発泡材料模型は気化されるが、気化の際の残留物が無いことが大切である。

マグネティックモールド法の特徴は、鑄型材料の処理が不要であり、鑄型材料結合材が不要で、機械力なしで鑄型が作られ、鑄物の取出しが容易で鑄バリが出ないことなどの他に、経済的には生産価格が例えば砂型の場合の 85% と安く、投資額や人件費が少なくて済み、環境汚染が少なく、騒音や煤塵がほとんどなく、珪肺の危険も少ないなどである。

本法の応用例として、球状黒鉛鑄鉄のスレッドリング、30%クロムを含む鑄鋼リングチェーンおよびディーゼルエンジンのシリンダーヘッドの鑄造例について説明している。

(近藤嘉一)

## — 加 工 —

### 圧延機ロール材における最近の進歩

(M. GROUND: Iron Steel Eng., 49(1972)5, pp. 73~78)

複合ロール製造法としての遠心鑄造は表皮の機械的性質を改善し、チル層を厚くでき、表皮の深さ方向の硬さ低下が小さく、さらに高合金の表皮材を使用できる。また通常の方法で問題となる鑄造歩留やスクラップ再循環なども解決できる利点がある。

著者は小型の遠心鑄造ロールを試作し、棒鋼圧延機で使用した結果、通過トン数は 30~50% 増加し、摩耗量は減少した。クロムを 12~25% 含む大型の遠心鑄造ロールを 4 段広幅熱間圧延機で使用したところ、不明りようなチル層のロールにくらべ摩耗が減るばかりでなく、生産量が増加する可能性がある。

次に地の組織をかえた球状黒鉛鑄鉄製のロールの応用について検討した。2, 4 段ステッセル圧延機の粗スタンドに使用したフェライト・パーライト地の焼準モリブデン添加球状黒鉛鑄鉄ロールの摩耗量は通過約 100 t に対し  $0.025$  mm で、生産量は増加した。連続ロッド圧延機で 3 年間に使った 50 本の遠心鑄造ロールのうち 1 本のみが破損しただけであった。また別のロッド圧延機では 1 回の研磨あたり 18000~19000 t 生産でき、スクラップになるまでの生産量は 140000 t であった。

このほかいずれも球状黒鉛鑄鉄でマトリックスの組織を種々かえたり、ニッケルやモリブデンを添加したロールについて実操業の結果をまとめた。

熱間圧延用のロールは摩耗、熱疲労、熱クラックなどを受けるが、これらの影響を分けて検討するためクラック試験機を試作した。実際のロールから切りとつた約 400 mm 径の円盤をシャフトに取り付け、 $0.5$  RPM で回転し、ガスパーナーで加熱と水冷をくりかえし、クラックをしらべた。強靱鑄鉄ロールは鑄鋼ロールにくらべ耐熱クラック性に富み、モリブデン鑄鉄がもつとも優れていた。硬さや炭化物の増加は熱クラックに対する抵抗を減ずるが、熱処理は一般に抵抗を増加させる。またチル層が不明りようなロールの黒鉛量の増加は熱クラックに対する抵抗を増すことがわかつた。

(斧田一郎)

オーステナイト-パーライト変態における鋼の加工熱処理 (Yu. G. VIRAKHOVSKI, et al.: Steel USSR, 1(1970)8, pp. 664~666)

過冷オーステナイトがかなり不安定である低合金鋼の機械的性質を改良するために中間ベイナイト、またはパ

ーライト組織の加工熱処理を行なうのは有益である。

27SG2M 鋼 (0.24%C, 0.92%Si, 1.5%Mn, 0.14%Mo) を用いて, 900°C で溶体化処理したのち, 次の 4 条件の処理を施し機械的性質を比較した。

(A): 620°C でオーステナイト→パーライトの等温変態を行なった。

(B): 850°C で 30% 圧延したのち, 620°C で等温変態を行なった。

(C): 850°C で 30% 圧延したのち, 620°C で等温変態を終了させ, さらに 50% の圧延を行なった。

(D): 620°C で等温保持し変態中に圧延を行なった (4パスにて50%)。

圧延は加熱装置および, 温度, オーステナイト変態, 圧下力のモニター装置を備えた二重逆転式圧延機を用いた。変態中の鋼の圧延は比較的低い圧力ですみ, 4パスにおいて平均圧力は最初のパスで 21 kg/mm<sup>2</sup> から, 最終パスで 33 kg/mm<sup>2</sup> に増加した。

機械的性質として, 延性, 衝撃強さの最もよい値を示したのは (D) の加工熱処理を行なった場合であり, (B), (C) の条件の場合の効果は少なかった。また, 磁性測定において, オーステナイト変態は加工によりかなり早められることがわかった。

加工熱処理により延性と衝撃強さの増加した試料は細かいパーライト組織であり, 粗い, ラメラ状のフェライトは存在しなかった。(金尾正尾)

## 一 性 質

### 鉄合金のマルテンサイト変態における核生成モデル

(V. RAGHAVAN and M. COHEN: Acta Met., 20(1972) 3, pp. 333~338)

偏平球状のエンブリオを仮定し, オーステナイト→マルテンサイト界面にはらせん転位が等間隔に 1 層並び, 格子不変のせん断を起こすという Frank のモデルを利用し, 厚さ方向の生長は界面からのらせん転位の運動により, また半径方向のは転位ループの発生によると考え, 厚さおよび半径方向の生長開始時期に重点をおいて検討した。

自由エネルギーの変化を  $\Delta G = 4/3 \cdot \pi r^2 c \Delta g + 4/3 \cdot \pi r c^2 A + 2 \pi r^2 \sigma$  とすると, 厚さ方向の変態生長応力は,  $\tau_{th} = (-\partial \Delta G / \partial c) \delta r / 2 \pi r^2 b = -2/3 \cdot \delta r / b \cdot (\Delta g + 2Ac/r)$  となり, 変態温度をパラメータとするアスペクト比  $c/r$  の関数の形で得られる。ここで  $c$ : エンブリオ厚さの 1/2,  $r$ : 半径,  $\delta r$ : 半径方向の単位生長ステップ,  $b$ : バーガスベクトル,  $\Delta g$ : 単位体積当たりの化学自由エネルギー変化,  $Ac/r$ : 単位体積当たりの歪エネルギー,  $\sigma$ : 単位面積当たりの界面エネルギー。Fe-24Ni-3Mn について検討 (-183~-70°C) すると,  $\tau_{th}$  と  $c/r$  (対数目盛) が  $10^{-2}$  をこえると急激し, マルテンサイトが充分板状に成長したときに観察されている  $c/r$  比 ( $\sim 1/20 \sim 1/30$ ) においてオーステナイトの降伏点に匹敵している。

一方, 半径方向については新しいループがエンブリオのいずれかの先端に発生するプロセスと, すでに存在するループの半径方向への拡散 (刃状成分の運動) とから成るとすると, 半径方向の自由エネルギー変化は  $\Delta U =$

$$(\partial \Delta G / \partial r) \delta r \rho^2 / 4rc' + 5/8 \cdot \mu b^2 \rho [\ln(\rho/b) - 0.6 + Z].$$

$d\Delta U/d\rho = 0$  として, ループ形成臨界自由エネルギーは  $\Delta U^* = 5/16 \cdot \mu b^2 \rho^* [\ln(\rho^*/b) - 1.6 + Z]$ 。ここで,  $c'$ : エンブリオ先端から  $\delta r$  の点での転位ループ厚さの 1/2,  $\mu$ : マトリックス剛性率,  $Z$ : 界面における転位のコアエネルギーのパラメータ。Fe-29.2Ni-0.2Mn により検討し, 半径の増大とともに半径方向の生長は急激になり, 厚さ方向への界面転位の運動は半径方向の成長が行なわれてから開始することが明らかになった。

(上正原和典)

### 第 2 隣接原子の相互作用を考慮した規則格子 2 元合金の基準状態構造

(S. M. ALLEN and J. W. CAHN: Acta Met., 20(1972) 3, pp. 423~433)

第 1 および第 2 隣接原子対の相互作用モデルによる bcc, fcc 規則格子 2 元合金の基準状態構造をリニャプログラミングにより求めている。

A, B 原子の第  $i$  隣接相互作用エネルギー  $V_i$  は  $V_i = E_i^{AA} + E_i^{BB} - 2E_i^{AB}$  で, B 原子濃度の方が A より低いとしたとき正の  $V_i$  は A-B あるいは A-A, 負の  $V_i$  は A-A, B-B が期待される。相互作用エネルギー比  $v = V_2/V_1$  とすると全エネルギー  $E$  は  $E = -1/2 \cdot NV_1(q_1 + q_2v)$  で表わされる。(N: 全原子数,  $q_i$ : 第  $i$  隣接 A-B 結合数の原子当たりの平均値)。そこで正の  $V_1$  に対しては ( $q_1 + q_2v$ ) を max. にして, また負の  $V_1$  に対しては ( $q_1 + q_2v$ ) を min. にして  $E$  の極小が得られる。ただし,  $0 \leq q_i \leq CZ_i$  ( $C$ : B 原子濃度,  $Z_i$ : 第  $i$  隣接格子点配位数)。これの解法には cluster 法を導入するが, まず互いに隣接した M 個の格子点を結んだ回路よりなるモチーフを選択する。この場合, クラスタの数 (モチーフにおける A, B 原子の配列の仕方の数) は  $2^M$  個ある。 $X_i$  を N 個の原子の配列における  $i$  番目のクラスタの回路数比とすると  $\sum_i C_{ik} X_i = C$  ( $i = 1 \sim 2^M$ ;  $K = 1 \sim M$ ;  $C_{ik} = 1$

$i$  番目のクラスタの  $k$  番目の格子点に B 原子があるとき;  $C_{ik} = 0$  同じく A 原子があるとき)。また  $\sum_i X_i = 1$ 。エネルギーにクラスタの概念を導入すると  $E = -1/4 \cdot NV_1 \sum_j \sum_i X_i q_{ij} \cdot (Z_j/b_j) \cdot (V_j/V_1)$  がえられる。(  $b_j$ : 回路中の第  $j$  隣接結合数;  $q_{ij}$ :  $i$  番目のクラスタ中の第  $j$  隣接 A-B 結合数;  $i = 1 \sim 2^M$ ;  $j = 1 \sim 2$ )

クラスタ法を bcc, fcc の正  $V_1$ , 負  $V_1$  に対し適用すると, 正  $V_1$  の場合 RICHARDS の提唱した基準状態構造が正しいことが証明できた。ただし fcc のある範囲については解が求められなかった。負  $V_1$  の場合, bcc では A と B の 2 相か, A と B32 (NaTi) の 2 相, fcc では A と B の 2 相か, A と R3m (CuPt) の 2 相になる。

(上正原和典)

$\gamma'$  析出硬化型 Ni 基超合金の加工熱処理による強化 (J. M. OBLAK and W. A. OWCZARSKI: Met. Trans., 3(1972) 3, pp. 617~626)

Ni 基超合金の機械的性質は, その微細組織に大きく依存する。その機械的性質を改善する方法としては, 従来組成を変化させることと熱処理とが研究されてきた。しかしながら Ni 基合金は中間温度領域 ( $\sim 760^\circ\text{C}$ ) の使用に際して, 使用前の加工や熱処理などの履歴が機械

的性質に大きな影響を持つことが知られている。本論文では、この見地から  $\gamma'$  析出硬化型の Udimet 700 について、加工と熱処理とを組み合わせた加工熱処理を研究し、室温から 760°C の温度領域での機械的性質が適当な加工熱処理によつて顕著に改善されることを述べている。主なる結論は以下のとおりである。1) 強度改善には加工とそれに伴う転位微細組織の変化が重要な役割を持ち、この場合  $\gamma'$  が存在することは転位のセル組織を微細均一に分布させることに役立つ。この微細組織は高温中でも長時間保持され、760°C では 500hr 以上存在することが認められる。2) 最適な加工熱処理条件は加工温度がまず  $\gamma'$  が分散している  $\gamma$ - $\gamma'$  二相領域で、かつ再結晶は遅く、ポリゴン化は起こるような温度領域内であることが望ましい。この結果、Udimet 700 については、(1) 固溶化処理、(2) 約 1050°C での  $\gamma'$  析出処理、(3) 1050°C での 1.50 $\epsilon$  (92%RA) の温間加工、(4) 850°C と 760°C での最終時効、から成る加工熱処理が有効である。3) この処理によつて 0~760°C での引張強さ、降伏強さ、クリーブ破断寿命、ならびに疲労強度の改善がもたらされ、たとえば室温での引張強さは 135 kg/mm<sup>2</sup> から 180 kg/mm<sup>2</sup> に、また 650°C 92 kg/mm<sup>2</sup> でのクリーブ寿命は約 40hr から 750hr へと大幅に改善され、延性はほとんど損なわれない。

(藤平昭男)

-269°~700°C で使用される約 0.03% および 0.1% N を含むクロム-ニッケル-モリブデンオーステナイト鋼 (K. LORENZ, et al.: Stahl. u. Eisen, 92(1972) 9, pp. 393~400)

火力発電プラントの発展にともない高温で使用する耐熱材料として、50年代から西ドイツではニオブで安定化したオーステナイト鋼の開発が進められてきた。しかし近年、高速増殖型原子炉の出現により、厚肉構造用機材の溶接性を考慮し、しかも高温および低温で良好な性質を示す鋼として、ニオブもしくはチタンで安定化した鋼に代わり、窒素およびモリブデンを添加したオーステナイト鋼が導入された。本実験では、これらの鋼のうちで、とくにすぐれた耐熱鋼として知られる X6CrNiMo1713 および極低温でも使用される X3CrNiMo1713 をおもに用い、各機械的性質を主として窒素の添加量に注目して調べ、さらにこの種の鋼の溶接の問題を論じた。

700°C までのクリープラプチャー試験および高温引張試験では、窒素を含む鋼が窒素無添加鋼に対して卓越していることが見いだされた。0.03~0.04% C を含む鋼では、0.1% の窒素添加によりもつとも高いラプチャー強度が得られ、それ以上の添加による強度向上はみられない。550°~800°C で 10000hr までの長時間焼もどし後の切欠衝撃試験を行なった。窒素添加鋼は長時間焼もどし後も概して大きな脆化挙動は示さなかつた。

オーステナイト鋼中の窒素がオーステナイトを安定化しまた強度を向上させる作用はまた低温強靱鋼の開発にも利用される。水素気泡室用材料 (Wasserstoff-blaskammer) に対して開発された ~0.03% C, 17.5~18.5% Cr 2~2.5% Mo, 13.5~14.5% Ni および 0.06~0.1% N オーステナイト鋼の低温における 0.2% 耐力および引張強さと、マルテンサイト変態量とを関連づけた。そ

の結果、この種の高窒素鋼では -269°C までマルテンサイト形成に対して根強い抵抗性を持ち、150 mm までの厚板材は申し分ない強靱性を有していることが見いだされた。またこの種の鋼は、エレクトロスラグ法により自動式で高能率な溶接が可能であり、さらにフェライトが形成されないように加工度を調整することにより、150 mm までの厚板溶接材に対しては接合部には何ら欠陥は生じないことが示された。

(脇田三郎)

## —物理冶金—

### $\alpha$ 相の時効に及ぼす焼入れ速度の影響

(R. F. VYHNAL and S. V. RADCLIFF: Acta Metallurgica, 20(1972)3, pp. 435~445)

焼入れ速度が析出形態に及ぼす影響の重大なことは、析出核生成が焼入れ空孔あるいは空孔集合体によつて支配されると考えられている fcc 金属ではすでに認められている。しかし bcc 金属では空孔を凍結させることは空孔の形成エネルギーが大きく、移動のエネルギーが小さいためきわめて困難であると考えられていた。しかし最近 W と Fe の焼入れ実験で bcc 金属においても空孔は 10000°C/sec の焼入れ速度で凍結が可能であり、空孔の形成エネルギーおよび移動のエネルギーは fcc 金属の場合とあまり変わらないと報告されている。KEH と LESLIE は bcc 金属においても粒界の近傍に precipitate free zone を観察しており、これは空孔と関係した析出位置の不足によるものであるとしている。このように bcc 金属においても空孔は析出位置と強い関係があるが、本研究はこのことを焼入れ速度を変化させ、透過電子顕微鏡および硬さ測定によつて調べたものである。

使用した試料は高純度の Fe-0.019% C 合金であり、真空封入され 950°C で 30 min 間固溶化後 710°C に炉冷、80 min 保持後水中に焼入れされ、その後直ちに液体窒素中で急冷された。また焼入れ方法として 60000°C/sec の焼入れ速度の得られるガス焼入れ法も使用している。

その結果速く焼入れられた試料を 100°C で 2 hr 時効する前に 25°C で予備時効すると、予備時効の時間が長いものほど析出物の密度は大きくなる。このことはガス焼入れ法を使用した場合も同様で析出物の密度に差異は認められなかつた。反面、焼入れ速度の小さいものは、予備時効の効果が現われなかつた。この現象は硬さの測定にも明瞭に現われており、速く焼入れられたものは予備時効の時間の増加とともに急激に硬さが増加する。ところが 100°C の高温での時効の場合は、速く焼入れられたものは析出物の密度が小さくなり、方位も一定していないが、焼入れ速度の小さいものは密度が大きく {100}<sub>α</sub> の晶癖面をもつて析出している。空孔型の欠陥が核生成および成長に影響する機構が上記の結果をよく説明する。その機構は、1) 焼入れの間に消滅場所に逃げる空孔は少なく、焼入れ速度が増大すれば、過飽和空孔の大部分が安定な空孔-炭素対として保持され、この欠陥が核生成および成長に著しく影響する。2) 25°C の時効では、過剰で自由な炭素が欠陥のような有効な核生成位置に拡散する。焼入れ速度が大きい場合のように欠陥の密度が大きいと拡散距離が短くてすむ。3) 100°C の時効では核生成は困難となり、炭素-空孔対が整合

歪を解放するという機構によつて成長を促進させる。

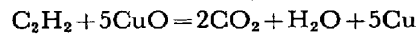
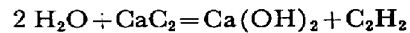
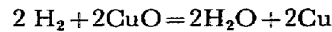
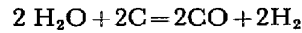
(田中 徹)

**固体鉄および溶融鉄における C, O, H, N, S の拡散値に関する平均値の推定**

(H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972)3, pp. 207~213)

$\gamma$ -,  $\delta$ -および溶鉄中の H, O, C, N, S の拡散について多数の報告がなされているが、測定結果は必ずしもよく一致していない。本報ではおもに最近15年間に発表された結果をもとに、拡散に関する数値の信頼しうる平均値を推定した。一般に拡散はアレニウスの式、 $D=D_0 \exp(-Q/RT)$ で表わせるが、相変態がある場合は拡散に変化が生じるので、1つの相における測定値から他相の拡散値を外挿する場合は注意を要する。たとえばCの場合、 $\alpha$ 領域の値を直接 $\delta$ 領域に外挿することは問題である。しかし、H, O, N, S の $\alpha$ 領域における拡散値の $\delta$ 領域への外挿値は実測値と比較的よく一致している。従来溶鉄中のNの拡散の温度依存性は研究されていなかったが、他成分の活性化エネルギーから判断して約12000 kcal/mol が妥当な値と考えられる。得られた活性化エネルギーの平均値 $\bar{Q}$ を表に示す。

わかつた。そこでスラグより発生した水蒸気がこれらの妨害成分によつて影響されないよう、炭素によつて還元することが考えられた。著者らは閉ざされた容量約10 ml の黒鉛ルツボ内でのスラグの溶解を推奨している。次の反応に従い、スラグ中の水素は最終的にはそれと等価な炭酸ガスとして、0.01Nの苛性ソーダ溶液を入れたセルをもつ Wösthoff の炭酸ガス分析器で伝導度測定に基づき定量される。



硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた検定では理論値とよく一致した結果が得られ、再現性も良好であつた。そのほか種々の高炉スラグの分析結果が挙げられ、詳細な装置のインストラクションが与えられている。

(河井良彦)

**鋼中ガス成分の定量とその結果の利用**

(J. BRUCH: JISI, 210(1972)3, pp. 153~162)

鋼中ガス分析法について多数の文献を引用して解説している。水素分析は溶鋼試料採取法の問題がある。真空

	$\bar{Q}_{\alpha, \delta}$ [kcal/mol]	$\bar{Q}_\gamma$ [kcal/mol]	$\bar{Q}_l$ [kcal/mol]	log $\bar{D}$ bei 1536°C		
				$\gamma$ -Fe	$\delta$ -Fe	Plüssiges Fe
H	2.996	11.293	3.711	-3.3131	-3.2981	-2.9180
C	19.450	32.160	11.745	-4.9778	-4.2272	-3.7054
N	18.367	36.400	12.000	-5.0265	-4.4879	-4.0367
O	23.050	40.300	12.000±2	-4.1108	-4.2248	-3.9479
S	49.575	53.200	8.520	-6.2166	-5.6289	-4.3935

$\delta$ -および溶鉄における拡散係数 $\bar{D}$ の大きさの順序は、H, C, O, N, Sの順に減少するが $\gamma$ 領域ではCとOの順序が入れかわる。C, O, Nの拡散係数は比較的近い値のグループを作り、Hの拡散係数はこのグループよりわずかに大きく、Sの値はほぼ同程度このグループより小さい。具体的数値の一例を表に示した。

頻度因子の平均値 $\bar{D}_0$ の計算には従来報告された値による推定とここで求めた $\bar{D}$ と $\bar{Q}$ から推定する二方法によつたが、両者はかなりよい一致を見た。一般に相変態点においては著しい拡散の変動が認められ、各成分についてその変動の程度を求めた。溶鉄領域におけるC, O, H, Nの拡散係数はあまり変化しない。(吉越英之)

一分 析

**高炉スラグ中の水素定量のためのキャリアーガス法**

(W. FIX, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972)3, pp. 251~253)

高炉スラグ中の水素定量のため、珪酸塩融体や製鋼スラグ中の水素定量法として知られているキャリアーガス法の適用をはかつた。従来の、アルミナポート中でスラグを溶解するキャリアーガス法をそのまま高炉スラグに適用すると、試料からアルカリや硫黄が気化しアルカリは再び凝縮して、発生した水と反応し水素定量の妨害となるほか、水と反応しやすいアルカリ硫化物の生成の可能性のあることや、残存水素を酸化するための酸化銅が硫黄によつてもかなり還元されるなど問題の多いことが

採取法(またはオープンピペット法)は満足すべき方法であるが分析法が若干煩雑である。Cu 鑄型法は簡便で一般の比較には利用できるが、真空採取法に比較して2 ml の含有量のときつねに約0.2ml 低値を与える。さらにNiを含む合金鋼は水冷が原因で高値をCu 鑄型法は与えるので注意を要する。水素の定量法には真空加熱抽出法(600~1100°C)とキャリアーガス法があるが、両者間の結果の一致は良好である。ただ加熱抽出法は所要時間が大きいので、多数試料の処理には溶融抽出法の方がよい。

酸素の定量には真空溶融法、キャリアーガス法、中性子放射化法、起電力測定法、分光分析法などがある。前2方法が一般的で両者間の結果の一致は良好である。Alキルド鋼の真空抽出法(またはキャリアーガス法)と中性子放射化法による比較分析の結果、O含有量の高い領域で放射化分析が高値を与えることが判明した。この差の原因は明確でないが、黒鉛ルツボにおける $\text{Al}_2\text{O}_3$ の還元所要時間が他の酸化物の所要時間の約2倍を要し、Ni 溶を用いると $\text{Al}_2\text{O}_3$ の分解が促進されることがみだされている。

窒素分析を黒鉛ルツボで行なう場合に、黒鉛の析出がNの抽出を妨害するのでCeを添加して黒鉛を球状化させるのが有効である。また含Cr鋼の場合、CrによるNの分圧低下を補うためにNiを添加するとよい。

HとOおよびOとNの同時定量が研究され実用化されている。ガス分析を迅速化して製鋼の工程管理に利用できるようさらに開発が望まれる。(大井 浩)