

## 抄 録

## —原 料—

## 予備還元

(J. E. ASTIER: J. Metals, (1973) 3, pp. 62~66)

予備還元プロセスの問題は、次の2つに帰着される。

すなわち、(1)予備還元鉱石の利用、(2)原料あるいは予備還元鉱石の性質とである。予備還元鉱石生産量は1975年に10Mt/y、1980年に62Mt/yと予想されているが、これら諸因子を明らかにするために、原料の条件および予備還元鉱石中の酸素および脈石成分について述べている。

予備還元鉱石の製造プロセスには鉄鉱石の粒度によってシャフト炉、ロータリーキルおよび流動層などがあり、それらプロセスによって残留酸素は決まる。その指数を還元率、金属化率およびO/Feで表わす。

製造された予備還元鉱石は、電気炉、転炉および高炉での使用が考えられる。電気炉は一般に還元炉としては使っていないが、鉱石酸素10kg当たり35kWhの電力を消費し、またスラグ溶解に1t当たり50kWhを要する。転炉では、連続鑄造によって、返り屑鉄が減少することになる。したがって、冷却剤として予備還元鉱石が今後多量に利用されるだろう。一方高炉では、広範囲の予備還元鉱石が利用される。各製鉄プロセスに利用される予備還元鉱石の条件は次の表のようにまとめられる。

利用プロセス	電気炉	転 炉	高 炉
O/Fe	3%以下	7%以下	7%以下
金属化率	90%以上	75%以上	75%以上
(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/Fe	5%以下	10%以下	10%以下
スラグ比 (t/t Fe)	0.1	0.2	0.2

(天辰正義)

## —耐 火 物—

## 耐火物の耐熱衝撃性を実際に近い使用条件で試験するための箱型炉

(H. G. GECK, H. J. LANGHAMMER, and A. CHAKRABORTY: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 21, pp. 967~976)

一般製鋼炉のごとく、高温域で急激な温度変化にさらされる窯炉の耐火物に要求される重要な性質として耐スラグ性のほかに耐熱衝撃性がある。従来の熱衝撃試験では実験条件が不十分であるので、耐火レンガの使用条件に最も近似させた実際的な試験法として、熱衝撃抵抗とスラグ浸透試験を同時に行なうことのできる箱型試験炉が考案された。

炉の加熱⇔冷却サイクルは台車台上を前後に移動するガスパーナで周期的に行なわれる。実験条件として1200°C⇔1600°Cの反復温度、1.5時間の反復時間(1サイクル)が選択された。試験レンガには各種の塩基性耐火物が使用され、これらのレンガに熱的応力を発生させるに必要な温度勾配を与えた。

耐火物が単純な熱的スポーリングを受けた場合、その

初期では加熱面の微小キレット発生による組織の脆化、その背部の珪酸塩マトリックスの溶解・拡散に起因する緻密層(この層の熱衝撃抵抗性は小さい)の形成が認められるが、熱サイクルの増加とともに加熱面の完全剝離、その背部の微小キレット発生を誘発しつつ破壊は進行する。

スラグ浸透によるレンガ組織の緻密化は耐熱衝撃性を低下させ、レンガの破壊を促進する。たとえば、スラグを浸透させた場合には100回の熱サイクルで完全崩壊するのに比べ、浸透させない場合は300回の熱サイクルでもほとんど破壊にいたらない。

種々の塩基性レンガについて耐熱衝撃性の優劣を熱サイクルの回数と剝裂による重量減少の関係から評価した。クロ・マグ、マグ・クロレンガは鉄含有量の多いマグネシアレンガ、フォルステライトレンガより耐熱衝撃性にすぐれている。低鉄分のマグネシアレンガの熱衝撃抵抗性はそのマトリックスの構成相に左右され20CaO·SiO<sub>2</sub>やMgO·3CaO·2SiO<sub>2</sub>が生成しているときのほうが2MgO·SiO<sub>2</sub>を形成している場合より抵抗力がある。

耐熱衝撃性その他の性質との間には密接な関係があり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の多いものほど抵抗性があり、また直接結合で熱間強度の高いレンガほど熱衝撃抵抗性が劣っている。(西 正明)

## —燃料および熱—

## 乾式および湿式消火コークスの物理・化学的性状についての研究

(Yu. S. KARABASOV, et al.: Steel in the USSR, 2 (1972) 11, pp. 854~855)

Orsk-Khalilovo 工場(OKhMK)の乾式および湿式消火コークスの試料について、気孔率、密度、比表面積、塊コークスの反応性を調査した。

真比重は、塊が大きくなる程大きく、乾式法の方が大きい。乾式消火法は、気孔率を増加させるが、それは、徐冷によりコークスの収縮がさらに進むからである。乾式法の+25mmコークスの開放気孔率は湿式法より低い。乾式消火設備内で受ける機械的処理のためである。

各サイズの乾式および湿式コークスの比表面積(m<sup>2</sup>/g)は、気孔率の結果とよく一致し、+25mmの乾式コークスが最も低い。

表 1

Form of coke	Lump size, mm	True density, g/cm <sup>3</sup>	Coke porosity (%)		
			Total	Open	Closed
Wet- quen- ched	—10	1.77	52.58	22.04	30.54
	10—25	1.74	48.06	32.51	15.55
	25—40	1.79	46.03	33.0	13.03
	40—60	1.89	45.0	37.0	8.0
Dry- quen- ched	—10	1.78	63.23	33.57	29.66
	10—25	1.88	53.90	32.36	21.54
	25—40	1.92	46.30	30.46	15.84
	40—60	1.95	46.70	29.69	17.0

表 2

Form of coke	Coke size class, mm	K, ml/(gs)		K', ml/(gs)	
		1 000°C	1 100°C	1 000°C	1 100°C
Wet- quen- ched	25—40	0.161	0.632	0.402	1.580
	40—60	0.091	0.303	0.241	0.797
Dry- quen- ched	25—40	0.077	0.371	0.267	1.270
	40—60	0.052	0.192	0.194	0.710

現在の反応性測定法は、装入炭や乾溜条件に対しては指針となるが、高炉操業との関連は見い出されていない。その理由は、コークスの巨視的性状（塊コークス中の大気孔、亀裂、コークス粒度など）が反映されていないからである。したがって、塊コークスの反応性を測定することが重要で、シャフト炉を用いて各サイズのコークスの反応性を測定した。その結果は表-2に示すごとく、反応性は粒度により異なり、また、湿式コークスの方が乾式コークスより高い。乾式コークスの反応性が、900°C～1 000°Cまで拡散と反応の両者で律速される指数関数、それ以上の温度では反応速度が支配される直線関数であるのに対し、湿式消火コークスの反応性は高く、拡散で支配される温度は900°Cと低い。乾式消火コークスの反応性低下の理由の1つは、炭素のガス化に対し触媒作用を有するアルカリ元素が、湿式消火の際は消火水から入り込むが乾式消火ではないからである。湿式消火コークスの表面(0.2 mm)には1～4%のNa、微量のKが含まれているが、乾式消火コークスではトレースである。

乾式消火コークスは、強度も上り、整粒もされる。

物理・化学的性状を比較すると、乾式消火コークスは、湿式消火コークスより、高炉要求により合致している。

(岡田 豊)

#### 成形コークスの使用：1971、72年の英国鉄鋼公社の試験

(J. K. HOLGATE and P. H. PINCHBECK: JISI, 211 (1973) 8, pp. 547～566)

英国鉄鋼公社は、1971、72年にEast Moors WorksのNo 3 BF(炉床径5.5m)でBBF-Lurgi(独)とFMC(米)の焼成ブリケット化された成形コークスの原料、輸送、物性、高炉での使用試験を行なった。

BBFコークスは、平均粒度38.5 mm(30～50 mm)、灰分12.66%、S 1.01%、揮発分7.39%、Micum M<sub>10</sub> 13.7%、M<sub>40</sub> 80.69%で、1971年9月28日～10月2日に高炉で100%置換された。この結果、シャフトの圧力分布は高めとなり、温度分布は逆に低めとなつて、羽口上6 mのところで700°C程度(普通13 m付近の温度)であつた。熱バランスから生産は平常の約93%であつた。またBガス中の炭化水素はメタン(0.25%)のほか検出されなかつた。SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>もほとんどなかつた。補正カーボン比は53.5 kg/t-Fe高く、この理由としてガス利用率の低下があげられ、熱保存帯の温度低下による効率減、適当な装入順序が得られなかつたための効率減などが考えられる。

FM(コークスは、平均粒度26.16 mm(20～30 mm)、灰分5.99%、S 0.73%、揮発分0.68%、Mn 5.56%、M<sub>30</sub> 92.69%で、1972年6月21日～7月8日に100%置

換された。この結果、生産は8%増し、カーボン比は3～6%減少した。FMCの場合、熱保存帯、化学保存帯が存在し、CO<sub>2</sub>への反応がよく行なわれている。また中心へ流れ込む粒形のため内部操業的になるが支障はなく、シャフトの通気性も劣っているが問題はなかつた。カーボン比が3%減少したのは、3倍も多く含まれている炭化水素が水素還元を増し、CO還元を減らしたためである。装入物分布を改善することにより5%のカーボン比減まで期待できる。

成形コークスの評価はさらに検討が必要であり、大規模プラントの建設にも6～7年の開発が必要である。

(中野皓一朗)

### 一製 鉄

#### 鉄鉱石の直接還元

(R. S. PIRR: Iron Steel Int. 46 (1973) 3, pp. 242～251)

直接還元された原料を従来の高炉の装入物の一部として使用すると、コークス比を低め、高炉の生産性を高める。また高炉のシャフト底部から改質還元ガスと燃料を吹き込み、シャフト部で直接還元を進行させてコークス比を低め、銑鉄を生産する方法がある。

この報告では、還元鉄(海綿鉄)装入による電気炉製銑、製鋼の特性を主に述べている。

100%スクラップ装入の場合と比較して、海綿鉄とスクラップの混合装入では、脈石の存在によりスラグ量は増大する。したがって脈石分はできるだけ抑えるべきである。また混合装入で最もよい結果は、スラグ塩基度が1.9～2.0の場合である。製錬中MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分は変わらない。

海綿鉄からの微粉により、高アルミナレンガでは消耗が激しいためドロマイト、マグネサイト系耐火物の使用が必要であり、Chita製鉄所ではカーボン-マグネシアレンガの使用により、側壁の寿命は増加している。また電極消耗の主原因はスクラップによる傷損であり、海綿鉄の装入割合を高めていけばよい。

100%スクラップ装入では、スクラップの種類と品位のばらつきにより製錬時間が長くなる。しかし、組成のわかっている海綿鉄を高割合で装入すると、炉制御もしやすく、電力消費、製錬時間短縮が可能となる。ハンブルグ製鉄所では、海綿鉄の割合を10～30%から50～70%にして33%の時間短縮を得ている。

生産性を高めるために海綿鉄の連続装入装置が必要であり、海綿鉄の密度、炉型、炉内温度分布などから、炉の天井からと、側壁からの装入方法が考えられている。

海綿鉄を、予備加熱(700～800°C)して装入すると、製錬時間が25～30%短縮された結果もある。

(高橋謙治)

#### 高炉の空気力学的モデル

(M. P. BATES: JISI, (1973) October, pp. 677～684)

約4年前よりB.S.C. Strip Mills Divisionでは高炉の空気力学的現象を調査、定量化するため幅広研究を行なつてきた。その結果空気力学的モデルは高炉プロセスに十分適用されるまでに発展してきた。本論文はこのモデルの発展段階および高炉への適用法について述べた

ものである。

まず高炉原料の粒度分析データから充填層の総括比表面積を表わす式  $S=6\sum y_i/\lambda_i d_i/\sum y_i$  ( $y_i$ : 粒径  $d_i$  の質量分率,  $\lambda$ : 粒子の形状係数), ERGUN の方程式をもとにした充填層の通気度を表わす式  $P^2=\text{const}\cdot\epsilon^3/(1-\epsilon)\rho S$  ( $\epsilon$ : 層空間率,  $\rho$ : ガスの密度), また空隙率については実験的に  $\epsilon=40\cdot 1-2/b, 0\cdot 2<b<0\cdot 5\text{ mm}^{-1}$  ( $b$ : 原料の粒度分布が正規分布をすると仮定したときの精度指数) を導き出した。つぎに Llanwern Group No 1, 2 BF の 1/9 モデルのパイロットプラントを用いて空隙率を測定した結果, 実験式として  $\epsilon=52 S_c/S_0+21, 0\cdot 05<S_c/S_0<0\cdot 4$  ( $S_c, S_0$ : コークス, 鉱石の比表面積) が得られた。一方ボッシュ部については気・固相のほかに液相が加わるため前記の式は適用できない。ここでは ELLIOTT らが提唱した hanging factor, fluid ratio の概念を発展させた SEGAWA の式  $W/D^2\sqrt{d_c}<C_1$  ( $W$ : 送風量,  $D$ : 炉床径,  $d_c$ : コークス粒径,  $C_1$ : hanging factor) を用いて No 2BF で棚吊り状態の予測を行なった所かなりよい結果が得られた。しかしスラグの化学成分, 物理的特性およびコークスの性状は  $C_1$  に組み入れるときすべて一定としており, この点を含めボッシュ部における諸関係を現在検討中である。最近の調査では原料の性状から計算した通気度と高炉操業データから計算した通気度とは非常に密接な関係が認められたため, このモデルは装入原料の性状の変化として起こる炉況の変化を推定するのに十分有効なことが判明した。

空気力学モデルの精度はインプットデータの頻度と信頼度にほとんど依存しているため, 原料サンプリングの強化を行ないデータ処理システムによつてフィードバックが迅速になれば, 原料性状の変化は数時間以内に検知, 修正が万能になるとしている。また週間の操業データが大幅に変動する際は PRICE らの提唱したいわゆる「総括粉率指数」を適用するとよい結果が得られるとしている。(坂本 登)

## 一製 鋼一

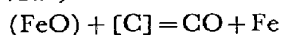
### 複雑な溶融鉄合金の脱りん

(E. I. MALINOVSKII, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1973) 5, pp. 69~75)

25 t および 40 t 電気炉で C<0.5%, Cr 1.14~2.6%, Ni 0~1.6%, Mo 0~0.46%, W 0~0.82% の合金鋼を溶製した。Cが0.2%程度に酸化したとき温度を 1650~1670°C に上昇して排滓し, CaO 35 kg/t と CaF<sub>2</sub> 10 kg/t を加えて新しいスラグを造る。さらに取鍋へ出鋼するときに 4~10 kg/t の酸化鉄を添加し, Al を用い取鍋および鑄型内で脱炭した。

脱炭の分配恒数  $L_p=(P)/[P]$  とを測定し, 平衡状態でもとめられた  $L_{p0}=22\ 100/T-8\cdot 65+\log f_p+2\cdot 5\log a_{FeO}+2\log a_{CaO}$  と比較した。出鋼前の炉内における分配恒数は  $L_p$  より低かつたが, スラグで処理したあとの取鍋中では  $L_p$  にほぼ等しくなり炭含有量は 0.006~0.011% の範囲まで減少した。

溶鋼中の [C] はスラグ処理によつてほとんど減少しなかつたが,



という反応の平衡恒数から求めた  $a_{FeO}$  に比し実際の  $a_{FeO}$  は少し高いことがわかつた。

$L_p$  の平衡恒数を計算し, スラグ成分との関係を検討した。 $L_p$  は (FeO) の増加とともに増加し, (SiO<sub>2</sub>) および CaO/SiO<sub>2</sub> の変化に対してはこれらのある値に対して極大値を示した。(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の増加とともに  $L_p$  は減少したが, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響は塩基度が高く, (FeO) の多いスラグほど大きかつた。

CaF<sub>2</sub> の増加とともに  $L_p$  は減少したが, 塩基度が高く (FeO) の少ないスラグでは逆に  $L_p$  は増加した。

$L_p$  は温度上昇とともにいちじるしく減少するが, (FeO) の高いスラグほどその影響が大きかつた。

(郡司好喜)

溶融 Fe-O-Si 中の酸素およびけい素の活量について (L. P. VLADIMIROV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1973) 5, pp. 89~95)

酸素濃淡電池の起電力を測定する方法により, 1550~1650°C における Fe-Si-O 系の酸素の活量を測定した。測定された酸素の活量  $a_o$  の測定誤差は 5.7% 以内であつた。

2% Si までの Fe-Si-O 系における相互作用係数  $\gamma_{Si}^{\text{O}}$  は  $\log \gamma_{Si}^{\text{O}} = -0.1775[\%Si] \dots (1550^\circ\text{C})$ ,  $\log \gamma_{Si}^{\text{O}} = -0.1370[\%Si] \dots (1600^\circ\text{C})$ ,  $\log \gamma_{Si}^{\text{O}} = -0.1052[\%Si] \dots (1650^\circ\text{C})$  となつた。これらの値から導かれた  $\gamma_{Si}^{\text{O}}$  は  $\log \gamma_{Si}^{\text{O}} = -0.3121[\%O] \dots (1550^\circ\text{C})$ ,  $\log \gamma_{Si}^{\text{O}} = -0.2409[\%O] \dots (1600^\circ\text{C})$ ,  $\log \gamma_{Si}^{\text{O}} = -0.1850[\%O] \dots (1650^\circ\text{C})$  となつた。

これらの値と他の研究者によつて測定された Si 自身の活量係数の値を用いて, ラウール基準とヘンリー基準の Si の活量を計算した。ヘンリー基準の活量は

$$\log a_{Si}^{\text{H}} = 0.31891[\%Si] - 0.3121[\%O] - 1.7022 + \log [\%Si] \dots (1550^\circ\text{C})$$

$$\log a_{Si}^{\text{H}} = 0.31891[\%Si] - 0.2409[\%O] - 1.7022 + \log [\%Si] \dots (1600^\circ\text{C})$$

$$\log a_{Si}^{\text{H}} = 0.31891[\%Si] - 0.1850[\%O] - 1.7022 + \log [\%Si] \dots (1650^\circ\text{C})$$

と表わされた。

これらの活量を用い  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{O}$  の平衡恒数として

$$\log K_p = \log [f_{Si} \cdot \%Si][f_o \cdot \%O]^2 = -\frac{32\ 104}{T} + 12.65$$

$$\log K_p = \log [\gamma_{Si} \cdot N_{Si}][\gamma_o N_o]^2 = -\frac{28\ 005}{T} + 5.84$$

が得られた。さらに熱力学的なデータを用いて上記反応の平衡恒数を導いた。

以上の各平衡恒数を各温度において計算し, これまでに報告されている各研究者のそれと比較した結果よく一致することを示した。(郡司好喜)

X線透過法によるスラグメタル反応の観察, 塩基性酸素製鋼法における脱炭

(E. W. MULHOLLAND, et al.: JISI, 211 (1973) 9, pp. 632~539)

各種組成のスラグをアルゴン雰囲気下, アルミナるつぽ中で溶解し, 炭素を含む粒滴を滴下し粒滴とスラグとの反応をX線透過法によりビデオ・テープに記録し観察

することによつて脱炭反応機構を研究した。

スラグの基本組成は  $\text{CaO}:47\%$ ,  $\text{SiO}_2:38\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:15\%$  であり, それぞれの目的に応じて  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\text{P}_2\text{O}_5$  を加えた。また添加元素の影響を調べるため粒滴に珪素, マンガンなどを加えた。

粒滴の表面および内部で  $\text{CO}$  ガスが発生し, 脱炭反応に気泡の核発生は大きな阻害要因にはならなかつた。またその反応速度はバルク・スラグ相より泡を含む泡相の方が泡内部に酸素があるため速かつた。泡は脱炭反応が停止するとすぐ崩壊してしまう。泡を作るため高速の酸素ジェットは必要なかつた。また粒径の小さい粒滴は周囲に発生した  $\text{CO}$  気泡によつて浮力が大きくなり, 反応性の大きいスラグ相へ移動しやすかつた。珪素, マンガン, 燐, 硫黄は脱炭反応を遅らせる。すなわちたとえば  $5\%$   $\text{Si}$  を含む場合, 珪素による中間段階の反応があると考えられ  $\text{CO}$  気泡を作るまでの反応が妨害される。同様な効果が  $1\%$   $\text{Mn}$  の場合にも認められた。 $1\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  を含むスラグでは脱炭反応への影響が現われなかつたが泡の持続時間は長くなる。スラグの酸素ポテンシャルは第二鉄イオンが多いと大きくなり, 脱炭反応は速かつた。反応速度自身への温度の効果は小さいが, 低温ではスラグの粘性が大きくなるため泡の発生が遅かつた。バルク・スラグ中や泡の多いスラグ中では粒滴は  $\text{CO}$  ガスを発生するため相互に接触や合体が起こらず, 合体が起こりそうになると, 激しい  $\text{CO}$  ガスの放出が起こる。十分脱炭された粒滴でも突発的なガスの放出が起こる。反応後の粒滴平均重量減少量は  $20\%$  であり, 激しい反応や反応末期での酸化によつてスラグ中へ入つたためと考えられる。

脱炭反応の機構については一義的な結論は得られなかつたが, 物質の輸送プロセスと界面反応が各々重要な寄与をしている。図4, 文献24, 付録に2, 3の観察例が記述されている。(山田養司)

## 一 性 質

### 圧延鋼と Mn 鋼の衝撃特性におよぼす Si, N の影響 (B. MINTZ: JISI, 211 (1973) 6, pp. 433~439)

圧延鋼や Mn 鋼に含まれる窒素量を減らすと, 衝撃特性が改善されることはよく知られているが, 本研究は  $0.18\% \text{C}-0.6\% \text{Mn}$  鋼を基準試料に使用して, 窒素の衝撃特性に及ぼす影響を詳しく調べている。衝撃特性としては  $50\%$  繊維状破壊基準 ( $50\% \text{FATT}$ ) を使用した。まず固溶窒素量の増加は衝撃特性を悪くするが, その度合は  $\text{Si}$  量によつて違つてくる。つまり高  $\text{Si}$  ( $0.1 \sim 0.15\%$ ), 低  $\text{Mn}$  ( $0.6\%$ ) の場合には, 窒素量と  $50\% \text{FATT}$  の間には比例関係が成り立ち,  $50\% \text{FATT} = C + 2750 N_f$  ( $C$  は定数,  $N_f$  は最終的窒素量) で表わされる。したがつて窒素量が  $0.001\%$  減少すると  $\text{ITT}$  (遷移温度) は約  $2 \sim 3^\circ \text{C}$  低下する。しかし平炉レベルの窒素量 ( $0.005\%$ ) ではそれ程効果はない。一方低  $\text{Si}$  ( $0.03\%$ ), 低  $\text{Mn}$  の場合には窒素の効果は著しく,  $50\% \text{FATT} = C + 700 \sqrt{N_f}$  ( $C$  は定数) の式で表わされる。この場合には平炉レベルの窒素量を全部取り除くと  $\text{ITT}$  が  $50^\circ \text{C}$  も低下することになる。また  $\text{Si}_2$  も  $\text{ITT}$  を低下させる効果があり,  $\text{Si}$  が  $0.03\%$  から  $0.3\%$  まで増加すると  $\text{ITT}$  が  $15$

$\sim 20^\circ \text{C}$  低下する。しかしこれは窒素量が  $0.005\%$  で低  $\text{Mn}$  の場合で, 窒素量が少なくなるとその効果は減少する。また  $\text{Mn}$  にも, 低  $\text{Si}$  鋼の場合には  $\text{ITT}$  を低下させる効果がある。その他低  $\text{Si}$  鋼では固溶窒素量を減らすアルミキルドによつても  $\text{ITT}$  は低下する。以上のような  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}$  アルミキルドによる  $\text{ITT}$  低下の原因としてはこれらが, 粒界靱性を低下させる窒素の粒界偏析を抑制する働きがあることによると思われる。このことは, 粒界偏析と密接な関係にある  $K_y$  値 (Petch の式における係数) が, たとえば低  $\text{Mn}$  鋼では  $\text{Si}$  量が多いほどその値が低かつたことなどによつても示される。

(堀谷貴雄)

### オーステナイト鋼の照射面上に生成した反応物のマイクロアナライザー法および $\gamma$ 線

(D. A. HILTON and I. H. ROBINS: JISI, 211 (1973) 6, pp. 440~443)

ガス冷却反応器の  $\text{UO}_2$  燃料被覆材として使用される  $20\text{Cr}-25\text{Ni}-\text{Nb}$  オーステナイト鋼の照射面に生成する反応物質について調べた。この場合, 被覆材の外表面は  $\text{CO}_2$  冷却剤と接するため酸化され, 内面には  $\text{UO}_2$  燃料と接しているため核分裂反応による生成物を含む反応物質が生じる。本研究では被覆材やそれに付着している酸化物だけでなく物表面から剝離して冷却剤の中に含まれる粒子も調べた。また測定方法として, 表面の酸化膜の組成分布を調べるためマイクロアナライザー法を, 放射性核種などの存在, 反応物質の放射能などを調べるために  $\gamma$  線スペクトル法を使用した。まず被覆材の照射面上には所々黄褐色の付着物が認められた。これはおもに  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$  よりなり被覆材と似た組成を持つてたが, かなりの偏析があつた。また  $\gamma$  線スペクトル法によると, この付着物には,  $\text{Cs } 137$ ,  $\text{Cs } 134$  などの核分裂物質が含まれる。被覆材の照射面の組成分布は, 一番外側が  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  が多く  $\text{Ni}$  が少なく, その内側は  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  が多く  $\text{Cr}$  が少なく, 被覆材自身のすぐ隣りは  $\text{Cr}$  が多い相であつた。この分布は,  $\text{CO}_2$  ガス中での酸化の場合とよく似ていたが, この場合は, 核分裂生成物 ( $\text{Cs}$  など) の存在により, より激しい腐食を受けるなどの効果がある。また冷却剤の中から取り出した粒子には, ほぼ同じ同位元素 ( $\text{Fe } 56$ ,  $\text{Mn } 54$ ,  $\text{Co } 60$  など) が含まれていた。これらは種々の場所で生成されたものだが,  $\text{Co } 60$  の放射能の強さおよび  $\text{Ta } 182$  の存在などを知ることにより, その生成場所がほぼ確認できる。さらに  $\gamma$  線スペクトルのデータおよびマイクロアナライザーによる種々の元素の同定結果などを総合することにより個々の粒子の履歴 (生成場所, 照射時間, 反応過程など) についての情報が得られた。このようにマイクロアナライザー法, および  $\gamma$  線スペクトル法を組み合わせるにより, 被覆剤の性能評価についての重要なデータが得られることがわかつた。(堀谷貴雄)

### 鋼の表面へのすずの拡散被覆

(C. J. THWAITES and E. A. SPEIGHT: JISI, 211 (1973) 7, pp. 475~480)

すず引鉄板の製造に用いられる  $0.25 \text{ mm}$  厚の低炭素鋼板 ( $\text{BS } 2920$ ) を電解脱脂, 酸洗後, 酸性硫酸第一すず浴中で電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  で電着し, 厚さ  $0.15 \sim 1.9 \mu$  ( $2.2 \sim 28 \text{ g/m}^2$  のすず引鉄板に相当) の被覆を行なつた。

電着すずの均一性は目的の被覆重量に対し $\pm 0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以内であった。次にそのすずを鋼の表面に拡散させるため、管状炉中で熱処理をした。温度は $550\sim 1200^\circ\text{C}$ で時間は1 min から 2hr である。 $950^\circ\text{C}$ 以下のときは $5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$ で、それ以上には純水素で炉内での酸化を防いだ。これら試料に対して下記の試験を行なった。まず別途に化合物 FeSn および  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  の標準試料を作成し、X線回折によつて試料と比較した。まづ試料を $550^\circ\text{C}$ で処理したものの表面層は、FeSn と良く一致する。 $700^\circ\text{C}$ でも 2 min では FeSn のみ、30 min ではそのみでなく他の回折線も得られた。しかしそれらは  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  の標準試料とは完全な一致はしない。2 hr では FeSn の強度を減じ、 $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  および他の同定しえない相の線が強まった。またX線による化合物層の厚さ測定も行なつたがこれは FeSn についてのみ可能であつた。さらに $\alpha$ 鉄中の固溶すず濃度もX線回折で測定し、EPMAで確かめた。

脱炭したくえん酸緩衝液中でこれら試料の腐食試験を行なつたところ、拡散処理後に残留した化合物がある場合も、すずがすべて固溶してしまつた場合もともにその耐食性は改善されていることを認めた。ただ後者の場合孔食を起すがその原因はまだ不明である。

すずを多く含む鋼の表面の耐摩性は、これまでに報告された他のデータに反して、軟鋼表面と比べてくに改善された点は見い出されない。(鈴木正敏)

#### 積層マルエージ鋼におけるマルテンサイト変態と寸法異方性

(S. D. ANTOLOVICH, et al.: JISI, 211 (1973) 9, pp. 622~627)

$M_s$  点の異なる2種類のマルエージ鋼を交互に積層した試料を用いてマルエージ鋼の  $M_s$  点におよぼす内部応力の影響を熱膨張試験、組織観察により調べた。高い  $M_s$  点の鋼として 18Ni 350 級マルエージ鋼、低い  $M_s$  点の鋼として所定の  $M_s$  点を得るために成分調整した 18 Ni 300 級マルエージ鋼を用いた。積層板間のボンドは良く、変態中に生ずるいかなる応力にも耐えうるものであつた。

高い  $M_s$  点の鋼の変態によつて積層板中に生じた応力のために低い  $M_s$  点の鋼の  $M_s$  点は上昇する。高い  $M_s$  点の鋼の  $M_s$  点は変らない。応力は各々の鋼の容積比に依存するが、その鋼の降伏強さを超えるものと思われる。積層板中のマルテンサイトの形態を調べ、多数のマルテンサイトプレートが積層板に対してほぼ  $0^\circ$  と  $45^\circ$  の方向に傾いていることがわかつた。これは変態中に応力が生じたことを示し、積層板の垂直方向に余分の変態歪を与える。その応力は  $\gamma \rightarrow M$  変態に伴なう体積変化が拘束された結果生じたものである。変態中の応力の増加は、おそらく応力の存在下でその方向に形成されたマルテンサイトプレートによつて一部制限される。異方性歪はおもに応力下で方向づけられた変態と塑性変形の両方によつて生じたものである。観察した  $M_s$  点、 $\Delta M_s$  点 ( $M_s$  点の上昇分) および  $A_s$  点ならびに計算した応力と相互作用エネルギー最大の仮定を用いて、マルエージ鋼の  $M_s$  点におけるマルテンサイト形成のための自由エネルギーを推定した。得られた自由エネルギー値は  $4\text{KJ}/\text{mol}$  で、Fe-18Ni に近い組成をもつ合金について報告

された値  $0.84\sim 1.05\text{KJ}/\text{mol}$  より大きい。計算した自由エネルギーが異常に大きいことはマルエージ鋼の  $M \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow M$  の温度ヒステリシスが比較的大きいことと一致する。(中沢興三)

#### 鉄基材料の亜結晶粒形成と亜結晶粒界強化

(C. M. YOUNG and O. D. SHERBY: JISI, 211 (1973), pp. 640~647)

本研究はオーステナイト系およびフェライト系鉄基合金の熱間、温間変形によつて形成される亜結晶粒組織への歪速度と変形温度の影響を調べ、低温強度と亜結晶粒組織の関係について広く検討している。

AISI 型 316 ステンレス鋼、Fe-25%Cr, Fe-3%Si は  $370^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$  の温度範囲において、 $0.003\sim 10.45/\text{S}$  の歪み速度でねじり変形が加えられた。形成された亜結晶粒の大きさ  $\lambda$  は、変形温度、結晶構造、積層欠陥エネルギー(合金化による)に依存せずに、すべての合金で  $(\sigma/E)$  にのみ依存する。

$$\frac{\lambda}{b} \approx 4(\sigma/E)^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\sigma$  は変形応力、 $b$  はバークスベクトル、 $E$  はヤング率である。(1)式により温間変形温度範囲においては、十分な延性と比較的是やい拡散性によつて中間の歪み速度で、高い変形応力を与えるので、亜結晶粒は微細 ( $\lambda < 10\mu\text{m}$ ) となり低温での転位の動きに障壁として十分作用することがわかる。温間変形によつて形成された亜結晶粒を有する鉄基合金の低温強度  $\sigma$  は、 $\lambda$  との間に

$$\sigma = \sigma_0 + k\lambda^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

が成立する。(ここで、 $k$  と  $\sigma_0$  は物質による定数)。他の研究との比較から、 $k$  (亜結晶粒界の有効性を示す) は変形温度の関数となり高温変形によつて大きな値をとるので、形成された亜結晶粒は、侵入型原子の存在と共に降伏強度に有効に作用することがわかる。また大傾角粒界を有する鉄基合金の降伏強度は、Holl-Petchの式に従い  $d^{-1/2}$  ( $d$  は結晶粒径) に比例するが、 $d$  が  $1\mu\text{m}$  以下では強度はほぼ飽和に達する。本実験では  $\lambda$  が  $0.4\mu\text{m}$  以下においては、長範囲応力場の存在によつて、より有効に亜結晶粒界が強度に作用することがわかつた。これらにより、温間加工の降伏強度に達する顕著な寄与と Fe-3%Si の構造材料としての可能性が示された。

(望月一雄)

#### C-Mn-Nb 鋼の熱間圧延による組織と強度

(B. L. PHILLIPO and A. A. CRANE: JISI, 211 (1973), pp. 653~659)

$0.2\% \text{C}$ ,  $1.1\% \text{Mn}$  を含む C-Mn 鋼と、これに  $0.0027\% \text{Nb}$  を加えた C-Mn-Nb 鋼は、 $1220^\circ\text{C}$ , 1hr の溶体化処理後、炉中で  $900^\circ$ ,  $1000^\circ$ ,  $1100^\circ\text{C}$  の圧延温度に 10 min 保持した後、所定の圧下率で圧延した。単一圧延は、オーステナイトの再結晶と変形抵抗に対する圧延温度と圧下率の影響を調べるために行われ、圧延後直ちに炉中に戻し所定の時間保持した後水焼入れした。二重圧延は、中間保持時間(2回の圧延の間の炉中保持時間)、圧延温度、変形量のオーステナイトの再結晶速度と降伏応力への影響をみるために、単一圧延と同じ操作を中間保持時間を中にはさんで、2回行なつた。

オーステナイトの再結晶挙動は、結晶粒の縦横比  $N$  で表わされる再結晶函数  $X$  で示される。

$$X = (N_0 - N_t) / (N_0 - 1)$$

ここで、 $N_0$  は圧延直後、 $N_t$  は中間保持時間  $t$  後の縦横比である。 $X$  は  $t$  に対して多くの金属の再結晶特性と同じく S 字型を示すが、Nb の添加により粒界にニオブ炭化物が析出して転位を不動化し、カル形成を阻止することにより再結晶を著しく遅らせる。また、圧下率、圧延温度の上昇は、電顕観察で示されるようにニオブ炭化物の凝集、成長を促進し再結晶の遅滞効果を減ずる一方、熱的、また蓄積された歪エネルギーによる駆動力の増加によつて再結晶を促進する。

圧延時のオーステナイトの降伏強度は、圧延トルクと荷重により計算されるが、 $t$  の増加とともにニオブ炭化物の析出が起こるので、析出硬化と過時効で説明される曲線を描く。ピーク降伏強度を経た後の軟化は、炭化物の凝集、粗大化によるもので、その後の軟化はオーステナイトの再結晶による。以上の結果から、圧延温度、圧下率、中間保持時間の適当な組合わせて強度ピークを有効に支配できることがわかった。(望月一雄)

#### 海洋雰囲気中のクロム鋼のさび層の組成と組織および腐食速度

(G. M. FAULRING: J. Materials, 7 (1972) 4, pp. 542~554)

0.1~18.6% の Cr を含む 35 種類の鋼を North Carolina 州 Kure Beach で海洋雰囲気中に 25 年間ばくろし、その間の重量減を種々の期間毎に測定すると同時に、それらのさび層について金相学的検討を行なった。これらの鋼のうちいくつかは Nb, V あるいは通常より多量の P を含んでおり、その他 3 種類の市販低合金鋼も含まれている。

実験の結果、(1)耐食性は Cr 含有量の増加につれて良好になり、また (2) 10% までの Cr に対する Nb や V の共存は良い結果をもたらし、5% までの Cr には P の共存がきわめて有効である、そして (3) 0.4~0.6% Cr と少量の他元素 (Mn, Si, Ni, Cu など) を含む市販低合金鋼は 2~3.3% Cr の Cr 単味の鋼にくらべ有利であるなどのことが見いだされた。

電子顕微鏡による解析で、含 Cr 鋼のさびの中に Cr の富化した層と欠乏した層とが存在することが確かめられ、富化層中の Cr 量は鋼の Cr 量につれて多くなり、鋼中の量の 3~4 倍に達することが認められた。この富化層の厚さ、Cr 含有量および金属とさびとの界面からの距離が、腐食速度に影響を与えると思われる。

Cu 富化層は Cr の富化層および欠乏層のいずれの中にも見出され、大抵の市販耐食鋼においては Cr 富化層の場合に見られたのと同様に、金属とさびとの界面の近くに集中している。

P および Si の富化層は Cr 富化層に伴って存在しており、これに反して Nb と V とは細かい炭化物結晶の帯として存在する。

X 線回折の結果ではさびはそれぞれおもに次の相から成っている、0.1~7.3% Cr では  $\alpha$  および  $\gamma$   $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 、9.8% Cr では  $\alpha$   $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 、そして 12.5% Cr では  $\beta$   $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 。(鈴木正敏)

#### 遷移金属炭化物の微小硬さの温度依存性

(D. L. KOHLSTEDT: J. Nat. Sci., 8 (1973) 6, pp. 777~86)

IV 族および V 族の遷移金属立方晶炭化物は高い融点を有するとともに、大きな機械的強度を有する。これら炭化物の塑性流れを研究する方法は、従来、 $T < T_m/3$  の脆性領域では微小硬さ試験に、また  $T > T_m/3$  の靱性領域では一軸の引張りあるいは曲げ試験によつている。本研究では、TiC, ZrC, VC および NbC の単結晶の硬さを室温から脆性→靱性遷移温度以上まで、微小硬度計により測定し、多結晶試料に関する結果と比較するとともに、降伏応力値との関係を温度依存性の観点から調べた。

試料はフローティング・ゾーン精製法により結晶成長させた  $ZrC_{0.94}$ ,  $VC_{0.84}$  および  $NbC_{0.87}$  を用いた。その組成は化学分析により決定した。また  $TiC_{0.96}$  単結晶は Linde Division of Union Carbide Corporation の Arc-Verneuil 法により作成した。その組成は Williams の TiC の組成に対する常温硬さのデータから決定した。

以下におもな実験結果を示す。

多結晶炭化物では、 $T < 0.5T_m$  で温度増加による硬さの減少が、金属および半導体よりもずっと急激であることが観察されているが、同じことが今回の単結晶炭化物についても見出された。脆性→靱性遷移温度以上では硬さと降伏応力の比は、理論的に計算した値より 1.5 から 3 倍も大きかった。この差は、硬さ試験にともなう非常に高いひずみ速度および大きなひずみに原因しているとしている。硬さの Arrhenius プロットをみると、 $T > 0.25T_m$  では linear で 0.33 および 0.44  $T_m$  近くで勾配に変化が生じる。前者、すなわち 0.33  $T_m$  は不規則炭化物の脆性→靱性遷移温度にほぼ相当し、後者、すなわち 0.44  $T_m$  は、すでに報告された降伏応力の Arrhenius プロットに現われた勾配の変化に対応している。また、VC で見出した勾配の変化の現われる温度 0.48  $T_m$  (1275°C) は  $V_6C_5 \rightarrow VC_{0.84}$  に対応した規則→不規則転移温度であることを見出した。勾配のこれらの変化は塑性流れを支配する熱活性過程の変化に対応していることを示唆するものとしている。(脇田三郎)

#### 高温腐食過程における炭素沈着と還元剤の役割

(D. W. MCKEE and G. ROMEO: Met. Trans. 4 (1973) 8, pp. 1877~1885)

Ni 基ガスタービン機の高温度腐食が沈着した固体炭素と  $Na_2SO_4$  の存在下で促進される現象を、実験的に、ニッケル酸化物、クロム酸化物、酸化した金属ニッケルクロムおよび 13Al-10Cr ニッケル合金について研究した。10%  $CH_4/N_2$  雰囲気中での加熱と、熱天秤による連続測定、その後の走査電顕観察、EPMA 測定によつて、酸化金属表面の触媒作用下での炭素沈着の速度、 $Na_2SO_4$  の  $Na_2S$  への還元速度、それによる腐食の進行の立場から調べている。

$Na_2SO_4$  は酸化した金属表面上に沈着した固体炭素の存在下で、腐食に関してより活性な  $Na_2S$  に還元される。この  $Na_2S$  が形成される温度は、存在する固体炭素の表面積、形態によつて変化する。炭化水素ガスから固体炭素が沈着する傾向は、金属表面の酸化物とその種類によ

つて直接に大きな影響を受ける。ニッケル酸化物は 450~1000°C の温度範囲で容易に  $\text{CH}_4$  によつて還元され単体金属が形成されると直ちに pyrolytic な炭素がその表面に形成される。クロム酸化物は同様の雰囲気下では完全には還元されず、また固体炭素も形成されない。しかしながら高温においてはクロム炭化物が形成される。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  層が Ni-Al-Cr 合金上に存在すると pyrolytic な炭素の沈着を促進する。Ni-Al-Cr 合金の固体炭素存在下での  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による腐食の形態は、水素による還元雰囲気下での腐食の形態と類似しており、選択的に  $\gamma'$  相中にクロム硫化物が析出していることによつて特徴づけられる。この現象から、部分的不完全燃焼ガスによる局部的還元作用の状況が、高温腐食現象の開始に対応しているとする考えが支持されている。(藤平昭男)

#### オーステナイト系 Cr-Ni 鋼における割れ発生と成長について

(A. BAGGERUD and J. SLUTAS: Scand. J. Metallurgy, 2 (1973), pp. 149~155)

製造工程における粒界高温割れは一般に粒界での偏析による液体膜と関係があるとされているが、しかし高温割れはこの理論では説明できない。

高温クリープによる割れと破断は一般に長時間に生ずる過程について考えられているけれども、高温クリープは著者らがすでにオーステナイト系 Cr-Ni 鋼の溶着金属について明らかにしているように、高温粒界割れ機構に従うようである。したがつてオーステナイト系溶着金属について溶接割れや短時間クリープ試験中の割れ発生および成長についてさらに検討した。すなわち炭素鋼に MIG 法で溶接したオーステナイト系 Cr-Ni 溶着金属における粒間割れについて調べ、またアルゴンガスシールド MIG 法で溶接した割れのない Cr-Ni 溶着金属について短時間クリープ破断試験と破断時間の 3/4 で試験を中断して、室温で疲労破壊させた破面の観察を行ない、さらに 800~900°C でクリープ破断試験を行なった。その結果次の結論を得た。

再熱した Cr-Ni 溶着金属に見られる微小割れは空孔拡散クリープにより生じたものである。粒界微小割れは粒界における空洞の粗大化にともない成長する。空洞は粒界滑り部に生じ、粒内に発生した過剰空孔の格子拡散により成長する。炭化物の析出しない約 1025~1300°C では、割れ形成の活性化エネルギーは一定である。割れの成長速度は  $\sigma^n$  に比例し、 $n$  は一定であり 4 である。析出が生ずるような温度では、活性化エネルギーは応力に依存するようになり、割れの成長速度におよぼす応力の影響は 800°C まで温度が低下すると著しく増大する。この温度では  $n$  は約 10 まで増加する。

(山田武海)

#### 経済的な新しい高速度鋼

(L. A. POZNYAK, et al.: Steel in USSR, 2 (1972) 10, pp. 829~831)

R-18 型 W 高速度鋼より多くのすぐれた特性をもつ W-Mo 高速度鋼はここ数年のうちに急速に使用されるようになってきた。この W-Mo 高速度鋼があまり広く使用されなかつたのはその特性がよく研究されなかつたためである。

W-Mo 高速度鋼の代表的なものは R6M3 鋼, R6M5 鋼 (C 0.82%, Cr 4.15%, W 6.2%, Mo 5.25%, V 1.9%) などである。18 型 W 高速度鋼の生産量は全高速度鋼の 85% を占めていたが最近では 14% に急減してきた。このためフェロタングステンがかなり節約できるようになった。

現在 W-Mo 高速度鋼のうちで R6M3 鋼が最もよく利用され、その生産量は全高速度鋼の 60% を占めている。これは焼入処理中にあまり脱炭をおこさないためである。含 Co 高速度鋼は R6M5K5 鋼 (R6M5+Co 5%), R9M4K8F2 鋼 (C 1.05%, Cr 3.3%, W 9.0%, Mo 4.05%, V 2.3%, Co 8.0%) などが多く使用されている。

R6M5 鋼の焼入焼もどし硬さは HRC で 62~65, 抗折力は 250~350 kg/mm<sup>2</sup> である。切削性能は R 18 型 W 高速度鋼と同等である。また鍛造温度は 1150~850°C, 焼なまし温度は 830~850°C, 焼入温度は 1190~1230°C, 焼もどし温度は 540~560°C である。

R6M5 鋼の炭化物の大きさは R 18 型 W 高速度鋼のそれより小さい。そのため W-Mo 高速度鋼は W 高速度鋼より高硬度、高衝撃値をもつことになる。一方 10R6M5 鋼は R6M5 鋼を改良したもので高 C 高 V になっているため焼入焼もどし硬さは HRC で 63~66, かつ高 V により摩耗抵抗が改善されている。また含 Co 高速度鋼は焼入焼もどし硬さは高いが Co 含有によりやや被削性がおちる。

R6M5K5 鋼は高力鋼, オーステナイト鋼を切削するのに適し、また R6M5K8F2 鋼は Ti 合金, ステンレス鋼, 耐熱鋼, 高力鋼などを切削できるように開発されたものである。(堀谷貴雄)

構造用鋼の二、三の性質におよぼす加工熱処理の影響 (Ya. I. SPEKTOR, et al.: Steel in USSR, 2 (1972) 11, pp. 911~913)

本報告は 0.42% の C と約 1% までの Cr, Mn および Si を含む構造用鋼について、焼入前に施した加工熱処理 (冷間圧延+焼なまし) が、弾性限、硬さ、集合組織および下部組織におよぼす影響を調べたものである。

まず弾性限は焼入前の焼なまし温度を高くしたときと焼入温度への加熱速度を増した場合に上昇する。焼なましにより弾性限が上昇する理由は、回復段階で運動転位がコットレル雰囲気およびポリゴン化により固着されるためである。また焼入温度への加熱速度が増すと弾性限が上昇するのは、焼入前に形成された転位組織が以後の  $\alpha$ - $\gamma$  および  $\gamma$ - $\alpha$  変態を経ても継承されるためであるが、さらに、 $\alpha$ - $\gamma$  変態においてオーステナイトが微細化するため粒界近傍での転位の分布が均一になり局部応力が低下することも寄与している。

つぎに圧延集合組織は (211) [01 $\bar{1}$ ] + (100) [011] 方位からなつており純鉄の場合と一致する。この集合組織は 500°C までの焼なましを施しても変化しないが、集積の程度はいくらか増加する。この傾向は焼入後も変わらないが、これは焼入前の焼なましにより組織がより安定になり、変態を経ても集合組織が保存されるためである。

また硬さは焼入前の焼なまし温度を高くし、さらに焼入温度への加熱速度を増したときに硬くなる。これは転

位密度の増加，マルテンサイト中でのC原子の heterogeneity および  $\alpha$ - $\gamma$  変態におけるオーステナイトの微細化によるものである。(宮地博文)

#### 変態点区間の温度範囲における加工熱処理

(M. L. BERNSTEIN, et al.: Steel in USSR, 2(1972) 11, pp. 914~916)

V 約 0.15% を含む低合金構造用鋼 (C 約 0.2%, Mn 約 1.6%, Si 約 0.2%) を変態点区間で加工熱処理し，これを同一熱履歴を与えたのみで加工しないもの，あるいは通常の焼入焼もどしを行なったものの機械的性質と比較してその優劣を論じた。

変態区間への加熱の前歴としては，650°C 予熱状態からの上昇と，950°C オーステナイト化状態からの冷却の2種類であり，また保持温度は高温 ( $A_3+50^\circ\text{C}$ ) と低温 ( $A_1+50^\circ\text{C}$ ) の2種類とした。したがって加工したものとししないものとの組み合わせを考えると合計8スケジュールとなる。加工は1パスで25% 圧下とした。なお処理後焼もどししない試料の靱性は著しく低かつたので，以下すべて650°C 焼もどしの場合について述べる。

変態区間から焼入れした非加工試料は優れた延性，靱性 ( $-60^\circ\text{C}$  衝撃曲げ  $a_N: 24\sim 32 \text{ kgm/cm}^2$ ) ならびに脆性破壊抵抗を示すが，強度 ( $\sigma_T: 35\sim 41 \text{ kg/mm}^2$ ) はかなり低くなる。これに対し，加工試料はいずれも高い強度を示す ( $\sigma_T: 48\sim 54 \text{ kg/mm}^2$ ) が，冷却によつて変態区間に持ちこしたものは靱性 ( $a_N: 14\sim 16 \text{ kgm/cm}^2$ ) も優れており，通常処理した焼入焼もどし鋼や高温加工熱処理鋼の約倍の値を有している。一方Vを含まない炭素鋼 (C 0.23%) では，加工しても強度の上昇がみられなかつた。

顕微鏡組織はフェライトと焼もどしによつて分解したベイナイトから成っているが，加工試料のベイナイト組織は特徴的なセル構造を有しており，そのため脆性破壊に対する抵抗性がとくに優れていることを示している。

(渡辺 敏)

### —物理冶金—

#### $M_3C$ から $M_7C_3$ への変態

(S. DJAPRIE, et al.: JISI, 211 (1973) 7, pp. 615~616)

著者らは，0.2%C-1.2%Cr 鋼で起こる  $M_3C \rightarrow M_7C_3$  変態速度が母相の下部組織によつて著しく変化することを明らかにしている。本報告は0.2%C-1.6%Cr 鋼について；上記変態速度が母相の下部組織によつてどのような影響をうけるかをさらに研究したものである。

焼もどし時効は700°Cで1200hrまで行なつた。試料は焼もどしを連続的に行なつたものと，10hr焼もどし後60%冷間加工を行ない，さらに時効したのを用いた。後者の試料は100hr程度で再結晶を完了する。

各時効時間後に折出相中の  $M_3C$  と  $M_7C_3$  との割合を次の2方法で測定した。

(1) 抽出炭化物のX線回折写真の再炭化物による積分反射強度比から体積比を決定する。

(2) 抽出レプリカの抽出炭化物の粒度分布による方法。測定した粒度分布は両炭化物の対数分布が重ね合わさつたものとなつているので，両者を分離して  $M_3C$  と

$M_7C_3$  の割合を決定する。

得られた結果は次のようになる。50%変態が進行するに要する時間は，単純焼もどし材では50hrであるが，再結晶材では1000hrである。 $M_3C$  と  $M_7C_3$  の全炭化物の平均粒径は，単純時効材では時効時間とともに増加するが，再結晶材では  $M_3C \rightarrow M_7C_3$  変態が起こると減少する。抽出レプリカで抽出された個々の炭化物と電子回折を用いて同定すると，変態の開始点では小さな粒子が  $M_7C_3$  であるが，変態終了点附近では逆に小さな粒子は  $M_3C$  である。また両炭化物が同一粒子を構成することはない。

以上の観察から， $M_3C \rightarrow M_7C_3$  変態は separate nucleation によると結論される。再結晶材で変態が遅滞するのは  $M_7C_3$  の核形成位置が減少するためであると考えられる。

(菊池 実)

#### 共析鋼の等速および等温パーライト成長

(D. CHEETHAM and N. RIDLEY: JISI, 211 (1973) 9, pp. 648~652)

C=0.82%, Si<0.01%, Mn<0.02%, S=0.007%, P=0.003% の共析鋼熱延棒 (12 mm  $\phi$ ) の表面脱炭層を除いた後，冷間スエージングで6.3 mm  $\phi$  にしたものを試料に用いた。等温変態は約3 mm厚の円板で鉛浴中で行なわせ，一方等速変態は約100 mm長の棒を用いた。等速変態中の試料の酸化を少なくするため約0.05 mm厚にNiを電着した。特殊な加熱炉および冷却装置の採用によつて約0.5 mmの間に  $>800^\circ\text{C}$  から  $100^\circ\text{C}$  の温度差，すなわち  $1400^\circ\text{C/mm}$  もしくはそれ以上の温度勾配を試料に与えることができる。

これら2つの様式の変態を関連させるためには，方向性を持たせて変態させたものと等温変態させたものとの両者のカーボンレプリカより，ラメラ間の最小距離の測定を行なつた。得られたおもな結果は次の通りである。

等速変態の速度範囲は  $3 \times 10^{-4} \sim 1.32 \text{ cm/sec}$  であつたが，この範囲では試料は方向性を有する組織，すなわちラメラは温度勾配に平行に配列したものと矢はず状組織を示すものとの両者が認められた。付加速度が増すにつれて矢はず状組織の比率が増加し，ラメラの規則性が減少する。変態界面の形を見るためには電力を切ると試料が急冷されるため求めうる。この界面はマクロ的には平面であるがミクロ的には小さなカップ状の部分を含んでいた。等速変態試料のパーライトの最小ラメラ間隔を測定した結果，速度間隔の両対数線図は直線的でその傾斜は-2であつた。等温変態の試料で同様の測定を行ない，間隔の逆数を変態温度に対してプロットすると，各点は直線上に乗り， $1/S=0$  の点に外挿するとその温度は  $726^\circ\text{C}$  になる間隔-変態温度の両対数線図は，-1の傾斜を有する直線となる。

(鈴木正敏)

#### オーステナイト領域における Nb-Ti 鋼の再結晶

(H. WEISS, et al.: JISI, 211 (1973) 10, pp. 703~709)

鋼のフェライト結晶粒径には高温での構造が影響するので，熱間加工したオーステナイト結晶粒が変態前にどのように変わるかを調べることは意味がある。本論文はこうした考えのもとに，微量の Nb, Ti を含む C-Mn 鋼を用いて，オーステナイト温度領域での引張変形後に



おける再結晶の問題を、歪速度、オーステナイト化温度、オーステナイト結晶粒徑を変えて調べたものである。実験として試験片を引張試験機に取り付けたまま高温に加熱してオーステナイト化した後、 $850^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$  で引張変形・除荷し、そのまま一定時間保持した。このように処理された試験片の軟化の程度を調べるため、次に同じ温度で再変形を行なった。ただし回復および再結晶による軟化を区別できないので、金相学的に再結晶の開始時間を調べるため、再変形を行わずに水焼入れし、組織観察も行なった。その結果次のことが明らかになった。軟化の 20~40% が回復によつて生じた。オーステナイト化温度が高い方が、また引張変形前に試験温度に保持しない方が再結晶が遅れた。オーステナイト化温度を高くせずに結晶粒徑を大きくすると再結晶は遅れたが、オーステナイト化温度を高くして同じ結晶粒徑にした場合、さらに再結晶は遅れた。すなわちオーステナイト化温度の影響が独立に存在した。低歪速度で引張変形した場合も再結晶は遅れた。こうした実験結果のうち、オーステナイト化温度独自の影響を考察して、その原因を微量に含まれている Ti, Nb の炭化物の析出挙動に求めている。すなわちオーステナイト化によつて固溶した Ti, Nb が試験温度まで冷却されたとき過飽和に固溶した形で存在する。この状態の試験片を変形すると炭化物の生成や場所が多くなるから析出の速度が増して、再結晶粒の生成の生長を妨げ、再結晶を遅らす。このように考えることによつてオーステナイト化温度の効果を説明できたとしている。(中村森彦)

#### 積層欠陥エネルギーの低い合金の変形双晶

(K. R. WILLIAMS: J. Mat. Sci., 8 (1973) 1, pp. 109~115)

Nb で安定化した 20%Cr-25%Ni-0.01% C 鋼の引張試験を  $25^{\circ}$  および  $700^{\circ}\text{C}$  で行なうと、双晶変形によると考えられる荷重落下が観察される。積層欠陥エネルギーと双晶変形応力との関係について、Cu 合金を用いて研究した結果から実推しても、この鋼で変形双晶が起こることが期待される。本報告は変形双晶の形態を超高圧電子顕微鏡で観察したものである。観察した試料は  $1030^{\circ}\text{C}$ , 1hr 固溶化後水焼入れした 20%Cr-25%Ni-Nb 鋼と、 $1080^{\circ}\text{C}$ , 1hr 固溶化後水焼入れし、さらに常温で 4%引張変形させた PE-16 合金である。

20%Cr-25%Ni-Nb 鋼では未固溶の NbC の周囲に双晶が認められる。超高圧電子顕微鏡を用いると NbC 粒子と双晶との関係がよく観察できる。NbC 周囲の双晶は NbC と母相との熱膨張係数の差のために焼入れ時に発生した熱応力により生成したものと考えて説明できる。機構的には NbC 粒子の周囲にパンチアウトされた

転位ループが母相中の転位と反応し、反応部分がさらに部分転位に分解することによつて双晶が形成される。

PE-16 合金でも  $\text{Ni}_3\text{Al}$  粒子の周囲に双晶が認められる。この合金では熱応力は小さく、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  粒子の周囲に双晶を発生させるためには、焼入れ後さらに引張応力を加える必要がある。

このように粒子の周囲に生成した双晶の存在は合金の機械的性質を変化させるばかりでなく、再結晶、析出、破壊の有効な位置をあたえることになる。

なお PE-16 合金の組成は Fe-16.5%, Cr-43.5%, Ni-1.0%, Co-3.3%, Mo-1.2%, Al-1.2%, Ti-0.02%, B-0.05% C である。(菊池 実)

#### 3 元オーステナイト鋼中における炭素-合金元素間相互作用パラメータの最適化

(B. UHRENIUS: Scand. J. Metall., 2 (1973), pp. 177~82)

合金鋼の相平衡や相変態を理解するためには、合金元素と炭素との相互作用の知見が重要である。この相互作用係数を実験的に決定するためには、炭素の活量一定のもとで平衡させた Fe-M-C 3 元系の炭素含有量を分析する方法がとられる。この結果から、適当な熱力学的モデルにもとづく関数形に現われる相互作用係数を決定する。

たとえばオーステナイト中の炭素の活量  $a_c$  は次式で表わされる。

$$RT \ln a_c = \Delta^{\circ}G_{\text{C}^{\text{Fe}} \rightarrow \gamma} + RT \ln y_{\text{C}} / (1 - y_{\text{C}}) + K_1 y_{\text{C}} + K_2 y_{\text{M}} + K_3 y_{\text{C}} y_{\text{M}} + K_4 y_{\text{M}}^2$$

ここで、 $y_{\text{C}}$ ,  $y_{\text{M}}$  は炭素および合金元素の濃度であり、 $\Delta^{\circ}G_{\text{C}^{\text{Fe}} \rightarrow \gamma}$ ,  $K_1$  は Fe-C 2 元素で決まる量、 $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  は相互作用係数である。

従来は、

$$\begin{aligned} & [RT \ln y_{\text{C}} / (1 - y_{\text{C}}) - K_1 y_{\text{C}}]_{\text{binary}} \\ & - [RT \ln y_{\text{C}} / (1 - y_{\text{C}}) - K_1 y_{\text{C}}]_{\text{ternary}} \\ & = K_2 y_{\text{M}} + K_3 y_{\text{C}} y_{\text{M}} + K_4 y_{\text{M}}^2 \end{aligned}$$

上式の左辺の標準偏差を最小にするように、 $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  と選んできた。

本報告では、実測値である  $y_{\text{C}}$  が正規分布をしているものとして、 $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  の最適値を求めることを提案している。さらに従来の実験結果を用いて、 $1000^{\circ}\text{C}$  における  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  の値を計算している。得られた結果は下表のようになる。

ここで Mo, W, V については、 $K_3=0$ ,  $K_4=0$  として計算した。標準偏差の大きい合金元素については、熱力学的モデルが不適當であるか、分析精度が不十分であるかいずれかに問題があり、今後さらに研究をする必要があると考えられる。(菊池 実)

合金元素	データ数	$K_2$ (cal/mol)	$K_3$ (cal/mol)	$K_4$ (cal/mol)
Mn	137	-10 230 ± 740	1 100 ± 4 300	- 790 ± 1 900
Co	60	5 560 ± 100	2 480 ± 5 700	- 130 ± 20
Ni	36	12 790 ± 300	- 3 800 ± 7 300	- 6 900 ± 1 400
Si	51	22 360 ± 520	-15 820 ± 15 400	92 000 ± 2 900
Cr	32	-23 000 ± 1 300	-27 500 ± 20 900	4 880 ± 8 300
Mo	32	-21 290 ± 1 670	0	0
W	12	-20 550 ± 970	0	0
V	42	-35 330 ± 9 500	0	0